

METHOD OF PRODUCING MICRO-STRUCTURE, METHOD OF PRODUCING LIQUID DISCHARGE HEAD, AND LIQUID DISCHARGE HEAD PRODUCED THEREBY

Publication number: KR20040005695

Publication date: 2004-01-16

Inventor: KUBOTA MASAHIKO; HIYAMA WATARU; SHIBA SHOJI; ISHIKURA HIROE; OKANO AKIHIKO

Applicant: CANON KK

Classification:

- international: *B41J2/05; B41J2/14; B41J2/16; G03F7/032; G03F7/039; G03F7/26; G03F7/32; B41J2/05; B41J2/14; B41J2/16; G03F7/032; G03F7/039; G03F7/26; G03F7/32; (IPC1-7): B41J2/16*

- European: B41J2/14B2G; B41J2/16B2; B41J2/16M3D; B41J2/16M3W; B41J2/16M4; B41J2/16M7; B41J2/16M7S; B41J2/16M8S

Application number: KR20030046719 20030710

Priority number(s): JP20020201971 20020710; JP20030271623 20030707

Also published as:

EP1380425 (A1)
US6986980 (B2)
US2004131957 (A1)
JP2004046217 (A)
CN1475350 (A)

more >>

Report a data error here

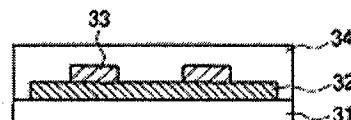
Abstract of KR20040005695

PURPOSE: A manufacturing method of a micro-structure, a manufacturing method of a liquid discharge head and the liquid discharge head produced thereby are provided to refill ink at high speed by optimizing the three-dimensional shape of the liquid flow path and suppressing the vibration of a meniscus. **CONSTITUTION:** A first positive photosensitive material layer is formed on a substrate(201) to respond to ionizing radiation of the first wavelength in cross-linking, and a lower layer is formed through heat treatment of the positive photosensitive material layer. An upper layer is composed of a second positive photosensitive material to respond to ionizing radiation of the second wavelength, and formed on the lower layer to form the two-layer structure. The desired pattern is formed in the upper layer by irradiating ionizing radiation of the second wavelength to the upper part of the two-layer structure and removing the irradiation region. The desired pattern is formed in the lower layer by irradiating the ionizing radiation of the first wavelength to the exposed portion to form the micro-structure on the substrate. A removable resin pattern is formed on the liquid passage forming portion of the substrate having a liquid discharge energy generating element(202). The pattern is coated by coating and hardening the resin layer on the substrate, and the liquid passage is formed by dissolving and removing

FIG. 1A



FIG. 1G



Family list**8** family members for: **KR20040005695**

Derived from 6 applications

[Back to KR20040005](#)

- 1 Micro-structural body making method, liquid spraying head making method and liquid spraying head**
Inventor: MASAHIKO KUBOTA (JP); MOTOMU HINOKIAOMAU (JP); (+1) **Applicant:** CANON KK (JP)
EC: B41J2/14B2G; B41J2/16B2; (+6) **IPC:** B41J2/05; B41J2/14; B41J2/16 (+14)
Publication info: **CN1257059C C** - 2006-05-24
CN1475350 A - 2004-02-18
- 2 Method of producing microstructure, method of producing liquid discharge head, and liquid discharge head produced thereby**
Inventor: KUBOTA MASAHIKO (JP); HIYAMA WATARU (JP); (+3) **Applicant:** CANON KK (JP)
EC: B41J2/14B2G; B41J2/16B2; (+6) **IPC:** B41J2/05; B41J2/14; B41J2/16 (+12)
Publication info: **EP1380425 A1** - 2004-01-14
- 3 METHOD OF PRODUCING MICRO-STRUCTURE, METHOD OF PRODUCING LIQUID DISCHARGE HEAD, AND LIQUID DISCHARGE HEAD PRODUCED THEREBY**
Inventor: KUBOTA MASAHIKO; SHIBA SHOJI; (+3) **Applicant:** CANON KK
EC: B41J2/14B2G; B41J2/16B2; (+6) **IPC:** B41J2/05; B41J2/14; B41J2/16 (+17)
Publication info: **JP2004046217 A** - 2004-02-12
- 4 METHOD OF PRODUCING MICRO-STRUCTURE, METHOD OF PRODUCING LIQUID DISCHARGE HEAD, AND LIQUID DISCHARGE HEAD PRODUCED THEREBY**
Inventor: KUBOTA MASAHIKO; HIYAMA WATARU; (+3) **Applicant:** CANON KK
EC: B41J2/14B2G; B41J2/16B2; (+6) **IPC:** B41J2/05; B41J2/14; B41J2/16 (+12)
Publication info: **KR20040005695 A** - 2004-01-16
- 5 Method of producing micro structure, method of producing liquid discharge head, and liquid discharge head by the same**
Inventor: KUBOTA MASAHIKO (JP); HIYAMA WATARU (JP); (+3) **Applicant:** CANON KK (JP)
EC: B41J2/14B2G; B41J2/16B2; (+6) **IPC:** B41J2/05; B41J2/14; B41J2/16 (+13)
Publication info: **TW221122B B** - 2004-09-21
- 6 Method of producing micro structure, method of producing liquid discharge head, and liquid discharge head by the same**
Inventor: KUBOTA MASAHIKO (JP); HIYAMA WATARU (JP); (+3) **Applicant:** CANON KK (JP)
EC: B41J2/14B2G; B41J2/16B2; (+6) **IPC:** B41J2/05; B41J2/14; B41J2/16 (+13)
Publication info: **US6986980 B2** - 2006-01-17
US2004131957 A1 - 2004-07-08

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.⁷
B41J 2/16

(11) 공개번호 10- 2004- 0005695
(43) 공개일자 2004년01월16일

(21) 출원번호 10- 2003- 0046719
(22) 출원일자 2003년07월10일

(30) 우선권주장 JP- P- 2002- 00201971 2002년07월10일 일본(JP)
JP- P- 2003- 00271623 2003년07월07일 일본(JP)

(71) 출원인 캐논 가부시끼가이샤
일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고

(72) 발명자 구보따, 마사히코
일본국도쿄도오오따꾸시모마루쵸3쵸메30방2고캐논가부시끼가이샤나이

히야마, 와타루
일본국도쿄도오오따꾸시모마루쵸3쵸메30방2고캐논가부시끼가이샤나이

시바, 쇼지
일본국도쿄도오오따꾸시모마루쵸3쵸메30방2고캐논가부시끼가이샤나이

이시꾸라, 히로에
일본국도쿄도오오따꾸시모마루쵸3쵸메30방2고캐논가부시끼가이샤나이

오까노, 아끼히코
일본국도쿄도오오따꾸시모마루쵸3쵸메30방2고캐논가부시끼가이샤나이

(74) 대리인 장수길
주성민
구영창

심사청구 : 있음

(54) 미세 구조체의 제조 방법, 액체 토출 헤드의 제조 방법, 및 이 제조 방법으로 제조된 액체 토출 헤드

요약

본 발명은 액체 유로의 3차원 형상을 최적화하고 그의 메니스커스 및 헤드의 진동을 억제함으로써 고속으로 잉크를 재충전할 수 있는 액체 유로 형상을 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따르면, 히터를 사용하여 기판 상에 형성되는 액체 유로를 형성하기 위한 패턴은 상층 및 하층의 2층 구조체 중에서 포지티브형 감광성 재료에 의해 형성되고, 하층은 열가교화한 후 액체 유로를 형성하기 위해 사용된다.

대표도

도 19

색인어

액체 유로, 잉크, 메니스커스, 액체 토출 헤드, 포지티브형 감광성 재료, 상층, 하층, 2층 구조, 패턴

도면의 간단한 설명

도 1a, 1b, 1c, 1d, 1e, 1f 및 1g는 본 발명의 제조 방법의 기본 공정 흐름을 도시하는 도면이다.

도 2a, 2b, 2c 및 2d는 도 1a, 1b, 1c, 1d, 1e, 1f 및 1g의 공정의 후속 공정을 나타낸다.

도 3은 일반적인 노광 장치 및 2종의 쿨드 미러 (cold mirror)의 반사 스펙트럼의 개략도이다.

도 4는 열가교성 메타크릴레이트 레지스트를 본 발명의 제조 방법의 하층으로 사용할 경우의 공정 흐름을 도시하는 도면이다.

도 5는 도 4의 공정의 후속 공정을 도시하는 도면이다.

도 6a는 본 발명의 제조 방법에 따라 기록 속도가 개선된 잉크젯 헤드의 노즐 구조를 나타내는 수직 횡단면도이고, 도 6b는 통상적인 제조 방법에 따른 노즐 구조를 나타내는 수직 횡단면도이다.

도 7a는 본 발명의 제조 방법에 따라 노즐 필터의 형상이 개선된 잉크젯 헤드의 노즐 구조를 나타내는 수직 횡단면도이고, 도 7b는 통상적인 형상의 노즐 구조를 나타내는 수직 횡단면도이다.

도 8a는 본 발명의 제조 방법에 따라 강도가 개선된 잉크젯 헤드의 노즐 구조를 나타내는 수직 횡단면도이고, 도 8b는 도 8a에 나타난 헤드와 비교한 노즐 구조를 나타내는 수직 횡단면도이다.

도 9a는 본 발명의 제조 방법에 따라 토출실이 개선된 잉크젯 헤드의 노즐 구조를 나타내는 수직 횡단면도이고, 도 9b는 도 9a에 나타난 헤드와 비교한 노즐 구조를 나타내는 수직 횡단면도이다.

도 10은 본 발명의 제1 실시양태에 따른 제조 방법을 도시하는 개략적인 사시도이다.

도 11은 도 10에 나타난 제조 상태의 다음 공정을 도시하는 개략적인 사시도이다.

도 12는 도 11에 나타난 제조 상태의 다음 공정을 도시하는 개략적인 사시도이다.

도 13은 도 12에 나타난 제조 상태의 다음 공정을 도시하는 개략적인 사시도이다.

도 14는 도 13에 나타난 제조 상태의 다음 공정을 도시하는 개략적인 사시도이다.

도 15는 도 14에 나타난 제조 상태의 다음 공정을 도시하는 개략적인 사시도이다.

도 16은 도 15에 나타난 제조 상태의 다음 공정을 도시하는 개략적인 사시도이다.

도 17은 도 16에 나타난 제조 상태의 다음 공정을 도시하는 개략적인 사시도이다.

도 18은 도 17에 나타난 제조 상태의 다음 공정을 도시하는 개략적인 사시도이다.

도 19는 도 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17 및 18에 나타난 제조 방법에 의해 얻어지는 잉크 토출 소자를 갖는 잉크젯 헤드를 도시하는 개략적인 사시도이다.

도 20a 및 20b는 본 발명의 제조 방법과 통상적인 제조 방법의 잉크 재충전성을 비교하기 위하여 제조한 헤드의 노즐 구조를 나타내는 도면이다.

도 21a 및 21b는 본 발명의 제조 방법과 통상적인 제조 방법의 토출 특성을 비교하기 위하여 제조한 헤드의 노즐 구조를 나타내는 도면이다.

도 22는 메틸 메타크릴레이트, 메타크릴산 및 글리시딜 메타크릴레이트의 공중합체 (P(MMA-MAA-GMA))의 흡수 파장 영역을 나타내는 도면이다.

도 23은 메틸 메타크릴레이트, 메타크릴산 및 3- 옥시이미노- 2- 부타논 메틸 메타크릴레이트의 공중합체 (P(MMA- MAA- OM))의 흡수 파장 영역을 나타내는 도면이다.

도 24는 메틸 메타크릴레이트, 메타크릴산 및 메타크릴로니트릴의 공중합체 (P(MMA- MAA- 메타크릴로니트릴))의 흡수 파장 영역을 나타내는 도면이다.

도 25는 메틸 메타크릴레이트, 메타크릴산 및 푸마르산 무수물의 공중합체 (P(MMA- MAA- 푸마르산 무수물))의 흡수 파장 영역을 나타내는 도면이다.

<도면의 주요 부분에 대한 부호의 간략한 설명>

31, 41, 51, 61, 71, 201 기판

32 열가교성 포지티브형 레지스트층(PMMA)

33, 204 포지티브형 레지스트층(PMIPK)

34, 45, 55, 65, 75, 207 액체 유로 형성 재료

35, 209 토출구

37, 38, 206 포토마스크

39, 211 액체 유로

42, 52, 62, 72, 210 잉크 공급구

42a, 47a 단부

43, 53, 63, 73 히터

44, 54, 64, 74, 209 잉크 토출구

46, 56, 66, 76 잉크 유로의 벽

47, 57, 67, 77 토출실

58, 59 노즐 필터

62a 개구 연부

202 액체 토출 에너지 발생 소자

203 가교성 포지티브형 레지스트층

205, 208 전리 방사선

212 잉크 토출 소자

213 잉크 탱크

214 TAB 필름

215 전기 접속용 리드

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 잉크젯 기록 방법에 사용되는 기록액의 미소 액적을 생성하기 위한 액체젯 기록 헤드 (액체 토출 헤드라 할 수 있음)의 제조에 적합한 미세 구조체를 제조하는 방법, 이 방법을 사용하여 액체젯 기록 헤드를 제조하는 방법 및 이 방법으로 얻어지는 액체젯 기록 헤드에 관한 것이다. 구체적으로, 고속 기록 방법을 달성하기 위한 액체 유로 형상 및 그의 헤드를 제조하기 위해 유용한 기술에 관한 것이다.

또한, 본 발명은 잉크젯 헤드의 제조 방법에 따라 잉크 토출 특성이 개선된 잉크젯 헤드에 관한 것이다.

<관련된 배경 기술>

잉크 등의 기록 액체를 토출하여 기록하는 잉크젯 기록 방법 (액체 토출 기록 방법)에 적용되는 액체 토출 헤드는 일반적으로 액체 유로, 이 액체 유로의 일부에 형성되는 액체 토출 에너지 발생부 및 액체 토출 에너지 발생부의 열에너지에 의해 액체 유로의 액체를 토출하기 위한 미세한 기록 액체 토출구(이하, '오리피스'라고 함)를 구비하고 있다. 종래, 이러한 액체 토출 기록 헤드를 제조하는 방법으로서, 예를 들면,

(1) 액체 토출을 위한 열에너지를 발생하는 히터 및 이들 히터를 구동하는 구동 회로 등을 갖는 소자 기판에 잉크 공급을 위한 관통 구멍을 형성한 후, 감광성 네가티브 레지스트로 액체 유로의 벽을 패턴화하고, 여기에 전기 주조법이 나 엑시머 레이저 가공에 의해 잉크 토출구를 갖는 판을 접합하여 제조하는 방법, 및

(2) 상기 제조 방법과 동일하게 형성한 소자 기판을 준비하고, 접착층을 코팅한 수지 필름 (바람직하게는, 폴리이미드)에 엑시머 레이저에 의해 액체 유로 및 잉크 토출구를 형성하고, 이어서 이 가공된 액체 유로 구조체의 판과 상기 소자 기판을 열압을 부여하여 접합시키는 방법 등을 들 수 있다.

상기 제조 방법에 의해 제조된 잉크젯 헤드에서는 고화질 기록을 위해 액체의 미소 액적의 토출을 가능하게 하기 위해서, 토출량에 영향을 미치는 히터와 토출구간의 거리를 가능한 한 짧게 해야만 한다. 따라서, 액체 유로의 높이를 낮추거나, 액체 유로의 일부이고 액체 토출 에너지 발생부와 접하는 기포 발생실로서 작용하는 토출실 및 토출구의 크기를 작게 할 필요도 있다. 즉, 상기 제조 방법에 의해 제조된 헤드로 액체의 미소 액적을 토출할 수 있게 하기 위해서는, 기판 상에 적층하는 액체 유로 구조체의 박막화가 필요하게 된다. 그러나, 박막의 액체 유로 구조체 판을 고정밀도로 가공하여 기판에 접합시키는 것은 매우 곤란하다.

이들 제조 방법의 문제를 해결하기 위해 일본 특허 공개 (평)6- 45242호 공보에서는, 액체 토출 에너지 발생 소자를 갖는 기판 상에 감광성 재료로서 액체 유로를 패턴화하고, 이어서 패턴을 코팅하도록 상기 기판 상에 코팅 수지층을 코팅하고, 이 코팅 수지층에 상기 액체 유로의 패턴에 연통되는 잉크 토출구를 형성한 후, 패턴에 사용한 감광성 재료를 제거하는 잉크젯 헤드의 제조 방법 (이하, '패턴화 방법'이라고도 함)을 개시하고 있다. 이 헤드의 제조 방법에서는 감광성 재료로서, 제거의 용이성면에서 포지티브형 레지스트가 사용되고 있다. 또한, 이 제조 방법에 의하면 반도체의 포토리소그래피의 기술을 적용하고 있기 때문에 액체 유로, 토출구 등의 형성에 있어서 매우 고정밀도로 미세한 가공이 가능하다. 그러나, 이 반도체의 제조 방법을 적용한 제조 방법에 있어서 기본적으로 액체 유로 및 토출구 근방 영역의 형상 변경은 소자 기판과 평행한 2차원 방향에서의 변경으로 한정되어 버린다. 즉, 액체 유로 및 토출구의 패턴이 감광성 재료로 이루어지기 때문에, 감광성 재료층을 부분적으로 다층화할 수 없다. 따라서, 액체 유로 등의 패턴에 대하여 높이 방향으로 변화를 준 소정의 패턴을 얻을 수 없다 (즉, 소자 기판에서부터 높이 방향의 형상이 사실상 동일해지고, 한정되어 버림). 그 결과, 고속으로 안정된 토출을 실현하기 위한 잉크 유로 설계의 걸림돌이 되어 버린다.

일본 특허 공개 (평)10- 291317호 공보에서는 액체 유로의 엑시머 레이저 가공시에 레이저 마스크의 불투명도를 부분적으로 변화시켜 수지 필름의 가공 깊이를 제어하여 3차원 방향, 즉 소자 기판과 평행한 면내 방향과 이 소자 기판으로부터의 높이 방향에서의 잉크 유로의 형상 변경을 실현하는 것을 개시하고 있다. 이러한 레이저 가공에서의 깊이 방향의 제어는 원리적으로는 가능하지만, 이들 가공에 사용되는 엑시머 레이저는 반도체 노광에 사용되는 엑시머 레이저와 달리 광대역에서 높은 휘도의 레이저가 사용되고 레이저 조사면 내에서의 조도 변동을 억제하므로 레이저 조도의 안정화를 실현하는 것이 곤란하다. 특히, 고화질의 잉크젯 헤드에 있어서는, 토출 노즐 간의 가공 형상의 변동에 따른 토출 특성의 불균일이 화상에서 얼룩으로 인식되어, 가공 정밀도의 향상을 실현하는 것이 큰 과제가 된다.

또한, 레이저 가공면에 설치되는 테이퍼에 의해 미세 패턴화가 불가능한 경우가 많다.

그러나, 일본 특허 공개 (평)4- 216952호 공보에서는 기판 상에 네가티브형 레지스트의 제1층을 형성하고, 목적하는 패턴의 잠상을 형성하고, 제1층 상에 네가티브형 레지스트의 제2층을 코팅한 후, 이 제2층에만 목적하는 패턴의 잠상

을 형성하고, 마지막으로 상하 각층의 패턴의 잡상을 현상하는 방법을 개시하고 있다. 이 방법에서, 상하 2층의 네가티브형 레지스트는 각각 감응 파장 영역이 상이하다. 상하 2층의 레지스트가 자외선 (UV)에 감응하거나, 또는 네가티브형 상층 레지스트는 자외선(UV)에 감응하고, 네가티브형 하층 레지스트는 원자외선, 전자선 또는 X선 등의 전리 방사선에 감응한다. 이 제조 방법에 의하면, 감응 파장 영역이 상이한 상하 2층의 네가티브형 레지스트를 사용함으로써 기판과 평행한 방향에 대해서 뿐만 아니라, 기판에서부터 높이 방향에 대해서도 형상이 변경된 패턴 잡상을 형성할 수 있다.

따라서, 본 발명자들은 일본 특허 공개 (평)4- 216952호 공보에 개시된 기술을 상기한 패턴 형성 방법에 적용하는 것에 대하여 예의 검토하고, 일본 특허 공개 (평)4- 216952호의 기술을 패턴 형성 방법에서의 액체 유로의 패턴의 형성에 적용하면, 액체 유로의 패턴을 형성하는 포지티브형 레지스트의 높이를 국소적으로 바꿀 수 있을 것이라고 생각하였다.

실제로, 일본 특허 공개 (평)4- 216952호 공보에 기재되어 있는 바와 같이, 용해 제거가능하며, 자외선에 감응하는 레지스트로서 알칼리 가용성 수지(노볼락 수지나 폴리비닐페놀)와 나프토퀴논디아지드 유도체의 복합체를 포함하는 알칼리 현상 포지티브형 포토레지스트, 또한 전리 방사선에 감응하는 레지스트로서는 폴리메틸이소프로페닐 케톤 (PMI PK)을 사용하여 기판에 대하여 패턴이 상이한 상하층을 형성하고자 시도하였다. 그러나, 이 알칼리 현상 포지티브형 포토레지스트는 폴리메틸이소프로페닐 케톤의 현상액에 순간적으로 용해되므로 2층의 패턴 형성에 적용할 수 없었다.

따라서, 본 발명은 패턴 형성 방법에 있어서 기판에 대하여 높이 방향의 형상을 변경한 패턴을 형성할 수 있는 상층과 하층의 포지티브형 감광성 재료의 조합을 발견하는 것에 초점을 맞추고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<발명의 요약>

본 발명은 선행 기술의 문제점을 고려하여 고안된 것이며, 따라서 본 발명의 목적은 저렴하고, 정밀하며, 신뢰성이 높은 액체 토출 헤드를 제조하기에 유용한 미세 구조체를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또다른 목적은 상기 미세 구조체의 제조 방법을 사용하여 액체 토출 헤드를 제조하는 방법 및 이 방법으로 얻어지는 액체 토출 헤드를 제공하는 것이다.

본 발명의 또다른 목적은 높은 정밀도 및 양호한 수율로 미세하게 가공된 액체 유로를 갖는 신규한 액체 토출 헤드의 제조 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또다른 목적은 기록액과의 상호 영향이 작고, 기계적 강도 또는 내약품성이 우수한 신규한 액체 토출 헤드를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

구체적으로, 본 발명은 액체 유로의 3차원 형상을 최적화하고, 그의 메니스커스 및 헤드의 진동을 억제함으로써 고속으로 잉크를 재충전할 수 있는 액체 유로 형상을 제조하는 방법에 관한 것이다.

본 발명의 또다른 목적은 높은 정밀도 및 양호한 수율로 미세하게 가공된 신규한 액체 토출 헤드를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또다른 목적은 기록액과의 상호 영향이 작고, 기계적 강도 또는 내약품성이 우수한 신규한 액체 토출 헤드를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

상기 목적을 달성하기 위해, 우선 본 발명은 실제로 높은 정밀도를 갖는 3차원 형상의 액체 유로 (잉크를 사용할 경우, 잉크 유로라 함)를 형성하기 위한 제조 방법을 달성하고, 이 제조 방법에 의해 달성될 수 있는 양호한 액체 유로 형상을 제공한다.

즉, 본 발명은 각각의 발명을 포함한다.

본 발명의 미세 구조체의 제조 방법의 제1 측면에서는,

가교화된 상태에서 제1 파장역의 전리 방사선을 감광하기 위한 제1 포지티브형 감광성 재료층을 기판 상에 형성하고, 이 포지티브형 감광성 재료층을 열처리함으로써 가교화된 포지티브형 감광성 재료층으로 이루어진 하층을 형성하는

단계;

제2 파장역의 전리 방사선을 감광하기 위한 감광용 제2 포지티브형 감광성 재료로 이루어진 상층을 하층 상에 형성함으로써 2층 구조체를 얻는 단계;

제2 파장역의 전리 방사선을 2층 구조체의 상층의 소정 부분에 조사하고 현상 처리에 의해 상층의 조사 영역만을 제거함으로써 목적하는 패턴을 갖는 상층을 형성하는 단계; 및

상층의 패턴 형성 및 현상 처리를 수행함으로써 노출된 하층의 소정 부분에 제1 파장역의 전리 방사선을 조사함으로써 목적하는 패턴을 갖는 하층을 형성하는 단계를 포함하는, 기판 상에 미세 구조체를 제조하는 방법이 제공된다.

본 발명의 액체 토출 헤드 제조 방법의 제1 측면에서는, 액체 토출 에너지 발생 소자를 갖는 기판 상의 액체 유로 형성 부분 상에 제거가능한 수지의 패턴을 형성하고, 기판 상에 수지 코팅층을 코팅 및 경화하여 패턴을 코팅하고, 패턴을 용해 제거함으로써 액체 유로를 형성하며, 이때, 패턴이 제1 측면의 미세 구조체의 제조 방법에 의해 형성되는, 액체 토출 헤드의 제조 방법이 제공된다.

본 발명의 미세 구조체의 제조 방법의 제2 측면에서는,

제1 파장역의 광을 감광하기 위한 제1 감광성 재료층을 기판 상에 형성하고, 제1 파장역의 광을 감광하기 위한 제1 감광성 재료층으로부터 열가교화 반응에 의해 열가교성 필름을 형성하는 단계,

제2 파장역의 광을 감광하기 위한 제2 감광성 재료층을 제1 감광성 재료층 상에 형성하는 단계,

제2 파장역의 광을 마스크를 통해 제1 및 제2 감광성 재료층이 형성된 기판 표면에 조사하고, 현상에 의해 목적하는 패턴을 형성하고, 기판을 가열함으로써 패턴의 측면 상에 목적하는 경사를 형성시킴으로써 제2 감광성 재료층의 목적하는 영역만을 반응시키는 단계,

제1 파장역의 광을 마스크를 통해 제1 및 제2 감광성 재료층이 형성된 기판 표면에 조사함으로써 제1 감광성 재료층의 목적하는 영역을 반응시키는 단계, 및

상기 단계로 이루어진 공정을 사용하여 기판에 대하여 상부 및 하부 패턴을 구별하는 단계를 포함하며, 이때, 제1 및 제2 감광성 재료층이 포지티브형 감광성 재료층이고, 제1 및 제2 파장역의 광이 전리 방사선인 미세 구조체를 제조하는 방법이 제공된다.

본 발명의 액체 토출 헤드 제조 방법의 제2 측면에서는, 액체 토출 에너지 발생 소자를 갖는 기판 상의 액체 유로 형성 부분 상에 제거가능한 수지의 패턴을 형성하고, 기판 상에 수지 코팅층을 코팅 및 경화하여 패턴을 코팅하고, 패턴을 용해 제거함으로써 액체 유로를 형성하며, 이때, 패턴이 제2 측면의 미세 구조체의 제조 방법에 의해 형성되는, 액체 토출 헤드의 제조 방법이 제공된다.

상기 각각의 측면에서, 바람직하게는 하층의 포지티브형 감광성 재료가 주성분으로 메타크릴레이트 에스테르, 메타크릴산으로 이루어진 열가교성 인자 및 바람직하게는 메타크릴산, 글리시딜 메타크릴레이트, 3-옥시이미노-2-부타논 메틸 메타크릴레이트, 메타크릴로니트릴 또는 무수 푸마르산으로 이루어지는 감광 영역 확장 인자를 갖는 전리 방사선 분해성 포지티브형 레지스트이고, 상층의 포지티브형 감광성 수지 재료는 주성분으로 폴리메틸이소프로페닐 케톤을 갖는 전리 방사선 분해성 포지티브형 레지스트이다.

바람직하게는, 본 발명의 제조 방법에 따른 액체 토출 헤드에서는 칼럼형 먼지 포집 부재가 액체 유로 형성용 재료로서 액체 유로 상에 형성되고, 이 부재가 기판에 도달하지 않는다.

바람직하게는, 본 발명의 제조 방법에 따른 액체 토출 헤드에서는 각각의 액체 유로에 일반적으로 연통된 액체 공급구가 기판 상에 형성되고, 액체 공급구의 중앙 부분 상의 액체 유로의 높이가 액체 공급구의 개구 외주부 상의 액체 유로의 높이보다 낮다.

바람직하게는, 본 발명의 제조 방법에 따른 액체 토출 헤드에서는 기포 발생실이 액체 토출 에너지 발생 소자 상에서 볼록한 횡단면 형상을 갖는다.

본 발명에 따른 열가교성 포지티브형 감광성 재료를 사용한 패턴을 갖는 하층을 형성함으로써, 현상 중 현상액에 의한 패턴 필름 두께의 감소를 감소 또는 극복하고, 네가티브형 감광성 재료로 이루어진 코팅층의 코팅시에 용매에 의해 계면 상에서 발생된 상용층의 형성을 방지할 수 있다. 이외에도, 포지티브형 감광성 재료로 이루어진 상층의 현상시에

현상액에 의한 필름 두께의 감소를 감소 또는 방지할 수 있다.

발명의 구성 및 작용

이어서, 본 발명에 따른 액체 토출 헤드의 제조예를 상세하게 설명할 것이다.

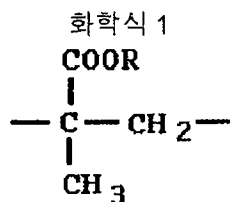
본 발명에 따른 액체 토출 헤드의 제조에서는 토출 에너지 발생 소자 (예를 들면, 히터) 및 오리피스 (토출구) 사이의 거리 및 상기 소자와 오리피스 중심 사이의 위치 변동을 매우 용이하게 설정할 수 있다는 장점이 있다. 즉, 본 발명에 따라서 토출 에너지 발생 소자와 오리피스 사이의 거리를 2회 코팅된 감광성 재료층의 코팅 두께를 조절함으로써 설정할 수 있다. 또한, 감광성 재료층의 코팅 두께는 양호한 재현성을 갖는 통상적인 박막 코팅 기술에 의해 엄격하게 조절할 수 있다. 또한, 토출 에너지 발생 소자 및 오리피스는 포토리소그래피 기술에 의해 광학적으로 배치할 수 있고, 이들은 액체 토출 기록 헤드의 제조를 위한 통상의 공정에서 통상적으로 사용되는, 기판에 액체 유로 구조체 판을 접합하는 방법보다도 현저하게 높은 정밀도로 배치할 수 있다.

또한, 폴리메틸이소프로페닐 케톤 또는 폴리비닐케톤을 가용성 레지스트층으로 사용할 수 있는 것으로 공지되어 있다. 이러한 포지티브형 레지스트는 290 nm 파장의 근처에서 흡수 피크를 갖는 것이다. 상기 레지스트와 이 레지스트와 상이한 감광성 파장 영역을 갖는 또다른 레지스트의 조합에 의해 2층 액체 유로 패턴을 형성할 수 있다.

그러나, 본 발명의 제조 방법은 액체 유로의 패턴이 가용성 수지로 이루어지고, 이어서 유로 부재를 형성하는 수지로 코팅되고, 최종적으로 패턴의 재료를 용해 제거하는 것을 특징으로 한다. 따라서, 최종 단계에서 용해 제거되는 패턴 재료를 이 방법에 적용할 수 있다. 패턴 형성 후, 이 패턴을 용해시킬 수 있는 레지스트로서, 반도체 포토리소그래피 공정에 적용되고 알칼리 가용성 수지 (노블락 수지 또는 폴리비닐페놀) 및 나프토퀴논 디아지드 유도체의 복합체로 이루어진 알칼리 현상 포지티브형 포토레지스트, 또는 전리 방사선 분해형 레지스트를 포함하는 2종의 레지스트가 사용된다. 알칼리 현상 포지티브형 포토레지스트의 감광성 파장 영역은 일반적으로 400 내지 450 nm이고, 폴리메틸이소프로페닐 케톤과 상이한 감광성 파장 영역을 갖는다. 실제로, 상기 알칼리 현상 포지티브형 포토레지스트는 폴리메틸이소프로페닐 케톤의 현상액에 순간적으로 용해되므로, 2층 패턴의 형성에 적용할 수 없다.

메타크릴레이트 에스테르, 예를 들면 전리 방사선 분해형 레지스트인 폴리메틸 메타크릴레이트 (PMMA)로 이루어진 중합체 조성물은 220 nm 미만의 감응 파장 영역에서 피크를 갖는 포지티브형 레지스트이다. 또한, 열가교성 인자인 메타크릴레이트, 감응 영역 확장 인자인 메타크릴레이트 무수물을 함유하는 3원 공중합체를 배합함으로써, 열가교화 필름 자체의 비노광부가 폴리메틸이소프로페닐 케톤의 현상액에 거의 용해되지 않으므로, 2층 패턴의 형성에 적용할 수 없다. 따라서, 폴리메틸이소프로페닐 케톤으로 이루어진 레지스트층을 상기한 레지스트 (P(MMA-MAA))상에 형성한 후, 상층의 폴리메틸이소프로페닐 케톤을 제2 파장역인 290 nm 근처 (260 내지 330 nm)의 파장역에서 노광 및 현상시키고, 이어서 하층의 폴리메틸 메타크릴레이트를 제1 파장역인 파장역 (210 내지 330 nm)에서 전리 방사선에 의해 노광 및 현상시킴으로써, 2층 액체 유로 패턴을 형성한다.

본 발명에 따른 열가교성 레지스트는 가교성기로서 메타크릴기와 공중합된 메타크릴레이트 에스테르를 포함하는 것이 가장 바람직하다. 메타크릴레이트 에스테르를 구성하는 단위로서, 하기 화학식 1로 나타낸 단량체 단위를 사용할 수 있다.



식 중, R은 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 또는 페닐기를 나타낸다.

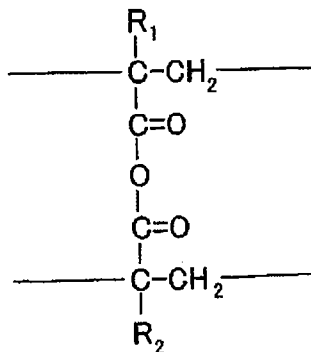
상기 단량체 단위를 도입하기 위한 단량체에는, 예를 들면 메타크릴레이트 메틸, 메타크릴레이트 에틸, 메타크릴레이트 부틸, 메타크릴레이트 페닐 등이 포함된다. 열처리에 의한 가교화는 탈수 및 응축 반응에 의해 수행된다.

또한, 본 발명자들이 예의 연구한 결과, 열가교성 레지스트로서 특히 카르복실레이트 (카르복실산)의 무수물 구조를

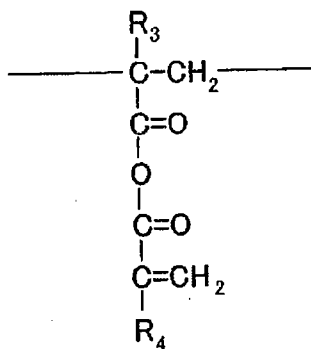
갖는 광분해성 포지티브형 레지스트를 사용하는 것이 바람직함이 밝혀졌다. 본 발명에서 사용된 카르복실레이트의 무수물 구조를 갖는 광분해성 포지티브형 레지스트는, 예를 들면 메타크릴레이트 무수물을 라디칼 중합하거나, 또다른 단량체, 예를 들면 메타크릴레이트 무수물 및 메틸 메타크릴레이트를 공중합시킴으로써 얻을 수 있다. 구체적으로, 단량체로서 메타크릴레이트 무수물을 사용한 카르복실레이트의 무수물 구조를 갖는 광분해성 포지티브형 레지스트는 감도에 손상없이 열처리에 의한 우수한 내용매성을 부여하여 광분해를 발생시킬 수 있다. 따라서, 상기한 포지티브형 레지스트는 이후 기술되는 제2 포지티브형 감광성 레지스트층 및 유로 형성 재료의 코팅시에 용해 및 변형과 같은 손상을 발생시키지 않으므로 본 발명에서 사용하기에 적합하다.

구체적으로, 제1 포지티브형 감광성 재료로는 하기 화학식 2 및 3으로 나타낸 구조 단위를 갖는 것을 예로 들 수 있다.

화학식 2



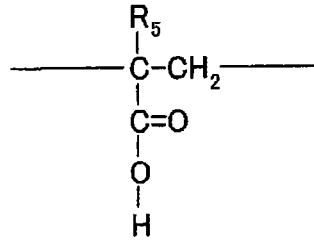
화학식 3



식 중, R_1 내지 R_4 는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기를 나타내고, 이들은 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

또한, 제1 포지티브형 감광성 재료는 하기 화학식 4로 나타낸 구조 단위를 가질 수 있다.

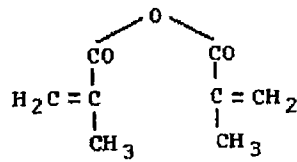
화학식 4



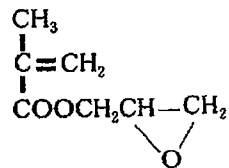
식 중, R₅ 는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기를 나타낸다.

감응 영역 확장용 인자로서, 감광성을 나타내는 파장 영역을 확장시키는 기능을 갖는 것을 선택적으로 사용할 수 있다. 즉, 단량체 단위는 하기 화학식 5 내지 9로 나타낸, 장파장 측으로 감응 영역을 확장시킬 수 있는 단량체를 공중합 시킴으로써 얻어지는 것을 적합하게 사용할 수 있다.

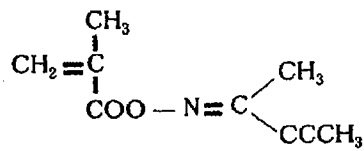
화학식 5



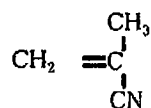
화학식 6

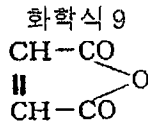


화학식 7



화학식 8





공중합체에 혼합되는, 감응 영역 확장용 인자로서 작용하는 상기 단량체 단위의 양은 바람직하게는 전체 공중합체 양을 기준으로 5 내지 30 중량%이다.

또한, 감응 영역 확장용 인자가 글리시딜 메타크릴레이트인 경우, 3원 공중합체가 공중합체를 기준으로 2 내지 30 중량%의 메타크릴레이트 함량을 갖고, 중합 개시제로서 아조 화합물 또는 퍼옥시드를 사용하여 60 내지 80°C의 온도에서 라디칼 중합시켜 제조하는 것이 바람직하다.

또한, 감응 영역 확장용 인자가 화학식 7로 나타낸 3-옥시이미노-2-부타논 메틸 메타크릴레이트인 경우, 3원 공중합체가 공중합체를 기준으로 2 내지 30 중량%의 메타크릴레이트 함량을 갖고, 중합 개시제로서 아조 화합물 또는 퍼옥시드를 사용하여 60 내지 80°C의 온도에서 라디칼 중합시켜 제조하는 것이 바람직하다.

또한, 감응 영역 확장용 인자가 화학식 8로 나타낸 메타크릴로니트릴인 경우, 3원 공중합체가 공중합체를 기준으로 2 내지 30 중량%의 메타크릴레이트 함량을 갖고, 중합 개시제로서 아조 화합물 또는 퍼옥시드를 사용하여 60 내지 80°C의 온도에서 라디칼 중합시켜 제조하는 것이 바람직하다.

또한, 감응 영역 확장용 인자가 화학식 9로 나타낸 푸마르산 무수물 (말레산 무수물)인 경우, 3원 공중합체가 공중합체를 기준으로 2 내지 30 중량%의 메타크릴레이트 함량을 갖고, 중합 개시제로서 아조 화합물 또는 퍼옥시드를 사용하여 60 내지 80°C의 온도에서 라디칼 중합시켜 제조하는 것이 바람직하다.

가교성 성분의 공중합체 비가 하층 레지스트의 코팅 두께에 의해 최적화되는 것이 바람직하다. 바람직하게는, 열가교성 인자로서 작용하는 메타크릴레이트의 공중합체 함량이 전체 공중합체를 기준으로 2 내지 30 중량%, 보다 바람직하게는 2 내지 20 중량%이다.

본 발명에서 사용된 제1 포지티브형 감광성 재료에 함유된 3원 공중합체의 중량 평균 분자량은 바람직하게는 5,000 내지 50,000이다. 이 범위 내의 분자량을 가짐으로써, 용매 코팅 용매에 의해 보다 양호한 용해도를 보장할 수 있고, 또한 용액의 점도의 적합한 범위 내에서 스핀 코팅에 의한 코팅 공정 중 코팅 두께의 균일성을 효과적으로 달성할 수 있다. 또한, 상기 범위의 분자량을 가짐으로써, 확장된 감광 파장 영역, 예를 들면 210 내지 330 nm의 파장 영역을 갖는 전리 방사선에 대한 감도를 개선할 수 있고, 양호한 효율로 목적하는 코팅 두께에서 목적하는 패턴을 형성하기 위한 노광량을 감소시킴으로써 조사 영역에서 분해 효율을 더욱 더 개선할 수 있다. 또한, 현상액에 대한 내현상성을 개선하고 형성되는 패턴의 정밀도를 보다 양호하게 할 수 있다.

제1 포지티브형 레지스트의 현상액은 적어도 노광부를 용해시킬 수 있고, 비노광부를 덜 용해시키며 제2 유로 패턴을 용해시키지 않는 용매를 포함하나, 이로써 한정되는 것은 아니다. 상기 현상액에는 메틸이소부틸 케톤 등이 포함될 수 있다. 본 발명자들이 조사한 결과, 상기 특성을 만족하는 현상액은 바람직하게는 임의의 특정 비로 물과 혼합가능한 탄소수 6을 초과하는 글리콜 에테르, 질소 함유 염기성 유기 용매 및 물을 함유하는 현상액을 포함함이 밝혀졌다. 글리콜 에테르에는 에틸렌글리콜 모노부틸에테르 및(또는) 디에틸렌글리콜 모노부틸에테르가 포함된다. 질소 함유 염기성 용매에는 바람직하게는 에탄올아민 및(또는) 모르폴린이 포함된다. 예를 들면, X-선 리소그래피에서 레지스트로서 사용되는 폴리메틸 메타크릴레이트용 현상액으로서, 일본 특허 공개 (평)3-10089호 공보에 개시된 조성물의 현상액도 본 발명에서 바람직하게 사용할 수 있다. 상기 성분의 배합비를 갖는 현상액은, 예를 들면 디에틸렌글리콜 모노부틸에테르 60 부피%, 에탄올아민 5 부피%, 모르폴린 20 부피%, 이온 교환수 15 부피%로 이루어진 현상액을 사용할 수 있다.

이하, 본 발명의 제조 방법에 따른 액체 유로 형성의 공정 흐름을 상세하게 기술할 것이다.

도 1a, 1b, 1c, 1d, 1e, 1f 및 1g는 도 2에 하층 레지스트로서 열가교성 포지티브형 레지스트를 적용한 가장 바람직한 공정 흐름을 나타낸다. 도 2a, 2b, 2c 및 2d는 도 1a 내지 1g에 따른 후속 공정을 나타낸다.

도 1a에서 기판 (31) 상에 열가교성 포지티브형 레지스트층 (32)을 도포하여 베이킹한다. 코팅 공정은 스핀 코팅이나 바 코팅 등의 당업계 공지된 용매 코팅법을 수행할 수 있다. 또한, 베이킹 공정은 가교화 반응이 행해지는 160 내지 220 °C에서 30분 내지 2시간이 바람직하다.

이어서, 도 1b에 나타낸 바와 같이 열가교성 포지티브형 레지스트의 상층에 폴리메틸이소프로페닐 케톤을 주성분으

로 하는 포지티브형 레지스트층 (33)을 도포하여 프리베이킹한다. 일반적으로는, 상층의 폴리메틸이소프로페닐 케톤 코팅시의 코팅 용매에 의해 하층도 약간 용해되어 상용층이 형성된다. 그러나, 본 발명에 따른 조성물은 가교성이므로, 상용층은 전혀 형성되지 않는다.

이어서, 도 1c에 나타난 바와 같이 포지티브형 레지스트층 (33)인 폴리메틸이소프로페닐 케톤층을 노광하고, 290 nm 부근의 파장을 양호하게 반사하는 콜드 미러를 이용하는 것이 바람직하다. 예를 들면 마스크 얼라이너 UX- 3000SC (우시오 덴끼 가부시끼 가이샤 (Ushio Denki Kabushiki Kaisha) 제품)를 사용하여 도 3에 나타난 바와 같이 파리눈 (fly-eye) 렌즈를 포함하는 적분기 전에서 260 nm 미만의 광을 차단하는 커트 필터를 사용함으로써, 도 4에 나타난 바와 같이 제2 파장역인 260 내지 330 nm의 광만을 기판 상에 투과할 수 있다.

본 발명에서 감광성 재료 (즉 전리 방사선 레지스트)의 감광성 파장역은 주쇄 분할형 중합체가 광을 흡수하고, 파장의 상한 또는 하한 내의 전리 방사선을 조사하여 그의 여기 상태로 변화시킴으로써 그의 주쇄가 절단되는 파장 영역을 의미한다. 결과적으로, 고분자량의 중합체는 저분자량의 중합체로 변환되고, 현상액에 대한 용해도가 이후 기술할 현상 공정시에 증가한다.

이어서, 도 1d에 나타난 바와 같이 상층 레지스트층 (33)을 현상하고, 현상 공정 중에 폴리메틸이소프로페닐 케톤의 현상액인 메틸이소부틸 케톤을 이용하는 것이 바람직하다. 그러나, 폴리메틸이소프로페닐 케톤의 노광부를 용해하고, 비노광부를 용해하지 않는 어떠한 것이라도 본 발명의 용매로서 적용할 수 있다.

이어서, 폴리메틸이소프로페닐 케톤의 패턴층을 포함하는 기판을 100 내지 120°C에서 1 내지 5분 동안 포스트베이킹한다. 온도, 시간 및 패턴 크기에 따라 패턴의 측면에 경사가 형성되고, 그의 각도는 또한 상기 매개변수로 조절할 수도 있다.

또한, 도 1e에 나타난 바와 같이 하층의 열가교성 포지티브형 레지스트층 (32)를 노광한다. 이 노광은 상기 커트 필터를 사용하지 않고, 도 5에 나타난 바와 같이 제1 파장역인 210 내지 330 nm의 광을 이용하여 수행한다. 이 때, 상층의 폴리메틸이소프로페닐 케톤은 포토마스크 (37)에 의해 광조사되지 않기 때문에 감광하지 않는다.

이어서, 도 1f에 나타난 바와 같이 열가교성 포지티브형 레지스트층 (32)를 현상한다. 현상은 메틸이소부틸 케톤으로 행하는 것이 바람직하다. 상층의 폴리메틸이소프로페닐 케톤의 현상액과 동일하므로, 상층 패턴에 대한 현상액의 영향을 없앨 수 있다.

이어서, 도 1g에 나타난 바와 같이 하층의 열가교성 포지티브형 레지스트층 (32) 및 상층의 포지티브형 레지스트층 (33)에 액체 유로 형성 재료 (34)를 코팅한다. 코팅 공정은 당업계에 공지된 통상적인 스핀 코팅 등의 용매 코팅법으로 수행할 수 있다.

일본 특허 제3143307호에 기재된 바와 같이, 액체 유로 형성 재료는 상온에서 고체상인 에폭시 수지와 광조사에 의해 양이온을 발생하는 오늄염을 주성분으로 하는 재료가 바람직하며, 네가티브형의 특성을 갖는다. 도 2a에서는 액체 유로 형성 재료에 광조사를 행하는 공정을 나타냈는데, 잉크 토출구를 형성하는 부분에 광을 조사시키지 않는 포토마스크 (38)를 적용하고 있다.

이어서, 도 2b에 나타난 바와 같이 감광성 액체 유로 구조체 재료 (34)에 대하여 잉크 토출구 (35)의 패턴을 현상한다. 이 패턴 노광은 범용적인 노광 장치 중 어떠한 것이든 본 발명에서 적용할 수 있다. 감광성 액체 유로 형성 재료는 폴리메틸이소프로페닐 케톤을 용해시키지 않는 크실렌 등의 방향족 용매에 의해 수행하는 것이 바람직하다. 또한, 액체 유로 형성 재료층 상에 발수성 코팅을 형성할 필요가 있는 경우에는, 일본 특허 공개 제2000- 326515호 공보에 기재되어 있는 바와 같이 감광성 발수재층을 형성하고, 노광 및 현상을 동시에 수행함으로써 실시할 수 있다. 이 때, 감광성 발수재층의 형성은 적층 방법에 의해 실시할 수 있다.

이어서, 도 2c에 나타난 바와 같이 폴리메틸이소프로페닐 케톤 또는 가교성 레지스트를 분해하여 저분자화하고, 용이하게 제거할 수 있도록 하기 위해서, 액체 유로 형성 재료층 상에 300 nm 미만의 전리 방사선을 전체적으로 조사한다.

마지막으로, 패턴에 사용한 포지티브형 레지스트 (32, 33)를 용매로 제거한다. 따라서, 도 2d에 나타난 바와 같이 토출실을 포함하는 액체 유로 (39)가 얻어진다.

상기한 공정을 적용함으로써, 잉크 공급구로부터 히터까지의 잉크 유로의 높이를 변화시킬 수 있다.

이러한 제조 방법에 따라서, 잉크 공급구로부터 히터까지의 잉크 유로의 높이를 변화시킬 수 있다. 잉크 공급구로부터 토출실까지의 잉크 유로의 형상을 최적화하는 것은 토출실간의 크로스토크를 감소시킬 뿐만 아니라, 토출실에 잉크

를 재충전하는 속도와 밀접한 관계를 가질 수 있다. 트루에바 (Trueba) 등의 미국 특허 제4,882,595호에서는 기판 상에 감광성 레지스트로 이루어진 액체 유로의 2차원적, 즉 이 기판과 평행 방향의 형상과 상기 특성과의 관계를 개시하고 있다. 한편, 머시 (Murthy) 등의 일본 특허 공개 (평)10- 291317호 공보에서는 수지로 이루어진 액체 유로 구조체를 면내 방향과 높이 방향의 3차원 방향으로 가공하여, 잉크 유로의 높이를 변화시키는 것을 개시하고 있다.

그러나, 엑시머 레이저에 의한 가공은, 가공시 발생된 열에 의해 야기되는 필름의 팽창으로 인해 충분한 정밀도를 달성할 수 없는 경우가 많다. 구체적으로, 엑시머 레이저에 의해 얻어진 수지 필름의 깊이 방향의 가공 정밀도는 레이저 광의 세기 분포나 레이저광의 안정성에 영향을 받으므로, 잉크 유로 형상과 토출 특성간의 상관관계를 명확하게 할 수 있는 정밀도를 얻을 수 없다. 따라서, 일본 특허 공개 (평)10- 291317호 공보에서는 잉크 유로의 높이 형상과 토출 특성간의 명확한 상관관계는 개시하고 있지 않다.

본 발명에 따른 방법은 반도체 제조 기술에서 사용되는 스핀 코팅 등의 공지된 용매 코팅법을 포함하므로, 액체 유로를 높은 정밀도로 안정적으로 형성할 수 있다. 또한, 기판에 평행한 방향의 2차원적인 형상도 반도체의 포토리소그래피 기술을 이용하여 형성하므로 초미세 (submicron) 단위의 정밀도를 달성하는 것이 가능하다.

상기 방법을 사용하여 본 발명의 발명자들은 액체 유로의 높이와 토출 특성의 상관 관계를 검토하여, 하기의 발명을 완성하였다. 도 6a, 6b, 7a, 7b, 8a, 8b, 9a 및 9b와 관련하여, 본 발명의 방법으로 제조한 액체 유로의 바람직한 실시양태를 더욱 구체적으로 설명할 것이다.

도 6a에 나타난 바와 같이, 본 발명의 제1 실시양태에 따른 헤드는 잉크 토출구 (44)의 단부 (42a)에서 토출실 (47)까지의 액체 유로의 높이가 토출실 (47)에 인접한 부분에서 더 낮아진다는 것을 특징으로 한다. 도 6b는 제1 실시양태와 비교하여 액체 유로 형상을 나타낸다. 잉크 공급구 (42)로부터 토출실 (47)까지의 액체 유로의 높이가 높을수록 잉크의 흐름 저항은 낮아지기 때문에, 토출실 (47)에 잉크를 재충전하는 속도는 더 커진다. 그러나, 상기 액체 유로의 높이를 높게 한 경우, 토출 압력이 잉크 공급구 (42)측에도 방출되어, 에너지 효율이 저하되거나 토출실 (47)간의 크로스토크도 심해진다.

그러므로, 액체 유로의 높이는 상기 두 특성 모두를 고려하여 설계된다. 따라서, 본 방법에 따라, 액체 유로의 높이를 변화시키고 도 6a의 액체 유로 형상을 실현하는 것이 가능하다. 상기 헤드는 잉크 공급구 (42)로부터 토출실 (47) 근방 까지 액체 유로의 높이를 증가시킴으로써 잉크의 흐름 저항을 감소시켜 고속의 재충전을 가능하게 한다. 또한, 토출실 (47) 근방의 부분은 액체 유로의 높이를 감소시킴으로써, 토출실 (47)에서 발생한 에너지가 잉크 공급구 (42)으로 방출되는 것을 억제하여, 크로스토크를 방지하는 구성으로 되어 있다.

다음으로 도 7에 나타난 바와 같이, 본 발명의 제2 실시양태에 따른 헤드는 액체 유로에서 칼럼형의 먼지 포집 부재 (이하, 「노즐 필터」라고 지칭함)를 형성하는 것을 특징으로 한다. 특히 도 7a에서, 노즐 필터 (58)은 기판 (51)에 도달하지 않은 형상이다. 또한 도 7b는 제2 실시양태와 비교하여 노즐 필터 (59)의 구성을 나타낸다. 상기 노즐 필터 (58 및 59)는 잉크의 흐름 저항을 증가시켜 잉크를 토출실 (57)로 재충전하는 속도를 감소시키는 원인이 된다. 그러나, 고화질 기록을 실현하기 위한 잉크젯 헤드의 잉크 토출구가 매우 작고 노즐 필터가 형성되지 않은 경우에는, 먼지 등이 액체 유로 및 토출구를 막아서, 잉크젯 헤드의 신뢰성을 현저히 저하시킨다. 본 발명에 따라, 인접한 노즐 필터간의 간격을 종래와 동일하게 하면서 액체 유로의 면적을 최대로 함으로써, 잉크의 흐름 저항의 증대를 억제하고 먼지를 포집할 수 있다. 따라서, 칼럼형의 노즐 필터를 액체 유로에 설치하더라도, 액체 유로의 높이를 변화시켜 잉크의 흐름 저항이 증가하지 않을 수 있다.

예를 들면, 직경 10 μm 를 초과하는 먼지를 포집하는 경우, 인접한 필터간의 거리는 바람직하게는 10 μm 미만이다. 더욱 바람직하게는 도 7a에 나타난 바와 같이, 상기 노즐 필터를 형성하는 칼럼이 기판 (51)에 도달하지 않도록 구성함으로써 유로의 단면적을 증가시킨다.

다음으로 도 8a에 나타난 바와 같이, 본 발명의 제3 실시양태에 따른 헤드는 잉크 공급구 (62)의 중심부에 상응하는 액체 유로 형성 재료 (65)로 구성된 액체 유로의 높이가 잉크 공급구 (62)의 개구 연부 (62b)에 상응하는 액체 유로의 높이보다 더 낮다는 것을 특징으로 한다. 도 8b는 제3 실시양태와 비교하여 액체 유로의 형상을 나타낸다. 도 6a에 기재한 헤드의 구성에서, 도 8b에 나타난 바와 같이 잉크 공급구 (42)의 단부 (42a)에서 토출실 (47)까지의 액체 유로의 높이를 더 높게 한 경우, 잉크 공급구 (62)에 상응하는 액체 유로 형성 재료 (65)의 코팅 두께가 얇아져서 잉크젯 헤드의 신뢰성이 매우 저하될 위험이 있다. 예를 들어 기록 중에 막힘이 발생한 경우, 액체 유로 형성 재료 (65)를 형성하는 코팅물이 파열되어 잉크가 새 수 있다고 추정된다.

그러나, 본 방법에서는 도 8a에 나타난 바와 같이, 잉크 공급구 (62)의 개구 거의 전체에 상응하는 액체 유로 (65)를 두껍게 하고, 잉크 공급에 필요한 잉크 공급구 (62)의 개구 연부 (62b) 부근에 상응하는 부분에서만 유로의 높이를 증가시킴으로써 상기 언급한 폐해를 피할 수 있다. 잉크 공급구 개구 연부 (62b)로부터 액체 유로 형성 재료 (65)에 의해 유로의 높이가 더 높은 부분까지의 거리는 설계된 잉크젯 헤드의 토출량 또는 잉크 점도에 따라 결정되며, 일반적

으로 10 내지 100 μm 정도가 바람직하다.

다음으로 도 9a에 나타난 바와 같이, 본 발명의 제4 실시양태에 따른 헤드는 토출실 (77)의 토출구의 단면이 볼록한 형상인 것을 특징으로 한다. 도 9b는 본 발명의 제4 실시양태와 비교하여 토출실의 토출구 형상을 나타낸다. 잉크의 토출 에너지는 히터 상부의 토출구 형상으로 규정되는 잉크의 흐름 저항에 의해 크게 변화된다. 종래의 방법에서, 토출구 형상은 액체 유로 형성 재료의 패턴화로 형성되므로 마스크에 형성된 토출구 패턴이 투영된 형상이 된다. 따라서 원칙적으로 토출구는 액체 유로 형성 재료층을 관통하여 액체 유로 형성 재료 표면의 토출구의 개구와 동일한 면적으로 형성된다. 그러나, 본 발명의 방법에 따라, 상층 재료와 하층 재료의 패턴 형상을 변화시킴으로써 토출실 (77)의 토출구를 볼록한 형상으로 형성할 수 있다. 이는 잉크 토출 속도를 증가시키고 잉크의 직진성을 증가시키는 데 효과적 이므로 보다 고화질의 기록을 수행할 수 있는 기록 헤드를 제공한다.

필요에 따라 도면을 참조하면서, 본 발명을 상세히 설명한다.

<실시에 1>

도 10 내지 19는 각각 본 발명의 액체 분사 기록 헤드의 구성과 이의 제조 단계의 일례를 나타낸다. 본 실시예에는, 2개의 오리피스 (토출구)를 갖는 액체 분사 기록 헤드를 기재하였지만, 당업자들은 상기 구성 및 제조 방법이 2개 이상의 오리피스를 갖는 고밀도 멀티어레이 액체 분사 기록 헤드의 경우에도 적용될 수 있다는 것을 이해할 것이다. 또한, 도 10 내지 19는 제1 포지티브형 감광성 재료층과 제2 포지티브형 감광성 재료층의 상관 관계를 도식으로 나타낸다. 본원에서는 다른 추가의 구조들을 특별히 기재하지는 않았다.

본 실시예에서는 감광성 재료층을 형성하기 전 기판의 도식적 투시도인 도 10에 나타난 바와 같이, 유리, 세라믹, 플라스틱 또는 금속 등으로 제조된 기판 (201)을 사용한다.

상기 기판 (201)은 액체 유로 형성 재료의 일부로 존재할 수 있고, 후술하는 감광성 재료층으로 구성된 액체 유로 형성 재료를 지지하는 지지 부재로서 기능할 수 있는 것이면, 그 형상, 재료 등에 특별히 제한되지 않는다. 전기열 변환 소자 또는 압전 소자 등과 같은 복수개의 액체 토출 에너지 발생 소자 (202)는 상기 기판 (201) 상에 원하는 갯수 (도 10에서는 2개의 소자)로 배치된다. 이러한 액체 토출 에너지 발생 소자 (202)는 잉크에 에너지를 적용시켜 기록액의 소적을 토출시키고 기록을 수행한다. 예를 들면, 토출 에너지 발생 소자 (202)로서 사용된 전기열 변환 소자는 근방의 기록액을 가열하여 토출 에너지를 발생하고, 토출 에너지 발생 소자 (202)로서 사용된 압전 소자는 이 소자의 기계적 진동으로 토출 에너지를 발생한다.

상기 소자 (202)에는 소자를 작동시키기 위한 제어 신호 입력용 전극 (도시하지 않음)이 연결되어 있다. 일반적으로 상기 소자는 보호층 등의 각종 기능층을 함유하여 토출 에너지 발생 소자 (202)의 내구성을 향상시킨다. 또한, 본 발명에서는 이러한 기능층을 불편 없이 자연스럽게 제공할 것이다.

가장 일반적으로는 기판 (201)로서 실리콘을 사용한다. 즉, 토출 에너지 발생 소자를 제어하기 위한 드라이버나 논리 회로는 일반적인 반도체 제조 방법으로 제조되기 때문에, 실리콘을 기판에 적용하는 것이 바람직하다. 또한, 잉크를 실리콘 기판에 공급하기 위한 관통 구멍을 형성하는 방법으로서, YAG 레이저 가공 또는 샌드 블라스팅 등의 기술을 이용할 수 있다. 그러나, 하층 재료로서 열가교성 레지스트를 적용하는 경우에는, 상기 레지스트의 프리베이킹 (prebaking) 온도는 상기 기재한 바와 같이 매우 높고 수지의 유리 전이 온도를 대폭 초과하므로, 프리베이킹 중에 수지 피막이 관통 구멍으로 떨어진다. 따라서, 레지스트 도포시에는 관통 구멍이 기판에 형성되지 않은 것이 바람직하다. 상기 방법에는 알칼리 용액에 의한 실리콘의 이방성 에칭 기술을 이용할 수 있다. 이 경우, 내알칼리성 질화 실리콘을 사용하여 기판 이면에 마스크 패턴을 형성하고, 동일한 재료를 사용하여 기판 표면에 에칭 스톱퍼를 형성하는 멤브레인 필름을 형성하는 것이 바람직하다.

또한, 도 10에 나타난 바와 같이, 액체 토출 에너지 발생 소자 (202)를 함유하는 기판 (201)상에 가교형 포지티브형 레지스트층 (203)을 형성하였다. 이 재료는 메틸 메타크릴레이트, 메타크릴산 및 메타크릴산 무수물의 비가 70:15:15로 구성된 공중합체였다. 여기서, 하층을 형성하는 열가교성 포지티브형 레지스트인 P(MMA-MAA-MAN)은 약 210 내지 260 nm의 영역에서 흡수 감도를 나타내고, 상층을 형성하는 포지티브형 레지스트인 폴리메틸이소프로페닐 케톤은 약 260 내지 330 nm의 영역에서 흡수 감도를 나타냈다. 상기 방법에서, 상층 및 하층을 형성하는 재료의 흡수 스펙트럼의 차이에 의해, 노광시의 파장대를 선택적으로 변화시킴으로써 레지스트의 볼록한 패턴을 형성할 수 있다. 상기 수지 입자를 시클로헥사논에 30 중량%의 농도로 용해한 후, 레지스트액으로서 사용하였다. 상기 레지스트액을 상술한 기판 (201)상에 뿌려 도포하고, 200°C의 오븐에서 60분 동안 프리베이킹한 후, 열가교화시켰다. 생성된 레지스트 필름의 두께는 10 μm 였다.

3원 공중합체의 다른 바람직한 특정 예로는 하기의 공중합체 등이 있다:

(1) 중량 평균 분자량 (Mw) 34,000, 평균 분자량 (Mn) 11,000, 분산도 (Mw/Mn) 3.09인 메틸 메타크릴레이트, 메타크릴산, 메타크릴산 무수물 및 글리시딜 메타크릴레이트의 비가 80:5:15인 공중합체 (이의 흡수 스펙트럼을 도 22에 나타냄).

(2) 중량 평균 분자량 (Mw) 35,000, 평균 분자량 (Mn) 13,000, 분산도 (Mw/Mn) 2.69인 메틸 메타크릴레이트, 메타크릴산, 3-옥시이미노-2-부탄온 메틸 메타크릴레이트의 비가 80:5:15인 공중합체. 여기서, 패턴 재료를 형성하는 열가교성 포지티브형 레지스트의 흡수 스펙트럼을 표 23에 나타내었다.

(3) 중량 평균 분자량 (Mw) 30,000, 평균 분자량 (Mn) 16,000, 분산도 (Mw/Mn) 1.88인 메틸 메타크릴레이트, 메타크릴산, 메타크릴로니트릴의 비가 75:5:20인 공중합체 (이의 흡수 스펙트럼을 도 25에 나타냄).

(4) 중량 평균 분자량 (Mw) 30,000, 평균 분자량 (Mn) 14,000, 분산도 (Mw/Mn) 2.14인 메틸 메타크릴레이트, 메타크릴산, 푸마르산 무수물의 비가 80:5:15인 공중합체 (이의 흡수 스펙트럼을 도 25에 나타냄).

계속해서 도 12에 나타낸 바와 같이, 폴리메틸이소프로페닐 케톤의 포지티브형 레지스트층 (204)를 열가교성 포지티브형 레지스트층 (203)상에 도포하였다. 폴리메틸이소프로페닐 케톤으로서 ODUR-1010 (도쿄 오키 가부시끼 가이샤 (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.) 제품)을 수지 농도가 20 중량% 이도록 조정한 후 사용하였다. 프리베이킹은 120°C의 열판에서 6분 동안 수행하였다. 생성된 수지 필름의 두께는 10 μm 였다.

또한, 도 13에 나타낸 바와 같이, 임의의 시판되는 노광 장치로 폴리메틸이소프로페닐 케톤의 포지티브형 레지스트층 (204)의 노광을 수행하였다. 특히, 본 발명에서 사용한 장치는 원자외선 노광 장치인 UX-3000SC (우시오 덴끼 가부시끼 가이샤 제품)이고, 도 3에 나타낸 바와 같이 260 nm 이하의 광을 차폐하는 커트 필터를 장착시킨 후, 도 4에 나타낸 바와 같이 제2 파장역과 동일한 260 내지 330 nm의 영역에서 노광을 수행하였다. 노광량은 10 J/cm^2 이었다. 전리 방사선 (205)를 폴리메틸이소프로페닐 케톤에 남기기 위한 패턴을 그린 포토마스크 (206)을 통해 노광하였다.

계속해서 도 14에 나타낸 바와 같이, 폴리메틸이소프로페닐 케톤의 포지티브형 레지스트층 (204)을 현상하여 패턴을 형성하였다. 현상은 레지스트층을 메틸이소부틸케톤에 1분 동안 침지하여 수행하였다.

또한, 도 15에 나타낸 바와 같이, 열가교성 포지티브형 레지스트의 하층 (203)의 패턴화 공정 (노광, 현상)을 수행하였다. 상기 기재한 것과 동일한 노광 장치를 사용하여, 도 5에 나타낸 것과 동일한 제1 파장역인 210 내지 330 nm의 영역에서 패턴화를 수행하였다. 노광량은 35 J/cm^2 이었다. 현상은 메틸이소부틸케톤으로 수행하였다. 전리 방사선을 열가교성 포지티브형 레지스트에 남기기 위한 패턴을 그린 포토마스크 (도시하지 않음)를 통해 현상을 수행하였다. 이 때, 마스크로부터의 회절광에 의해 상층의 폴리메틸이소프로페닐 케톤 패턴이 가늘어지기 때문에, 폴리메틸이소프로페닐 케톤 잔존부는 이러한 가늘어지는 효과를 고려하여 설계된다. 물론, 회절광의 영향이 없는 투영 광학계를 갖는 노광 장치를 사용하는 경우에는, 가늘어지는 효과를 고려하여 마스크를 설계할 필요는 없다.

계속해서 도 16에 나타낸 바와 같이, 패턴화된 열가교성 포지티브형 레지스트의 하층 (203)과 상부 포지티브형 레지스트층 (204)를 덮기 위하여 액체 유로 형성 재료층 (207)을 형성하였다. 이 층의 재료는 EHPE-3150 (다이셀 가가꾸 고교 가부시끼 가이샤 (Daicel Chemical Industries, Ltd.) 제품) 50 중량부, 포토케이션 (Photocation) 중합 개시제 SP-172 (아사히 덴끼 고교 가부시끼 가이샤 (Asahi Denka Kogyo Co., Ltd.) 제품) 1 중량부 및 실란 커플링제 A-187 (닛뎀 유니카 가부시끼 가이샤 (Nippon Unicar Co., Ltd.) 제품) 2.5 중량부를 도포 용매로서 사용된 크실렌 50 중량부에 용해시켜 제조하였다.

도포는 스핀 코팅으로 수행하였고, 프리베이킹은 90°C의 열판에서 3분 동안 수행하였다. 또한, 잉크 토출구 (209)의 패턴 노광 및 현상을 액체 유로 형성 재료 (207)에 수행하였다. 상기 패턴 노광은 일반적인 노광 장치 중 임의의 장치로 수행할 수 있다. 도시하지 않았으나, 노광시에는 잉크 토출구를 형성하는 부분에 광을 조사시키지 않는 마스크를 사용하였다. 노광은 캐논 MPA-600 슈퍼 마스크 얼라이너를 사용하여, 500 mJ/cm^2 의 노광량으로 수행하였다. 현상은 크실렌에 60초 동안 침지함으로써 수행하였다. 그 후, 100°C에서 1시간 동안 베이킹하여 액체 유로 형성 재료의 밀착성을 증가시켰다.

그 후, 도시하지 않았으나, 액체 유로 형성 재료층에 시클릭 이소프렌을 도포하여 상기 재료층을 알칼리 용액으로부터 보호하였다. 상기 재료는 상품명 OBC (도쿄 오키 가부시끼 가이샤 제품)의 시클릭 이소프렌을 사용하였다. 그 후, 실리콘 기판을 83°C의 테트라메틸 암모늄 히드록시드 (TMAH) 22 중량% 용액에 14.5시간 동안 침지하여 잉크 공급을 위한 관통 구멍 (도시하지 않음)을 형성하였다. 또한, 마스크 및 멤브레인으로서 사용된 질화 실리콘을 실리콘 기판에 미리 패턴화하여 잉크 공급구를 형성하였다. 이방성 에칭 후, 실리콘 기판을 이면이 위로 올 수 있는 방식으로 건식 에칭 장치에 장착하고, CF_4 에 산소 5%를 혼합하여 제조한 에칭제로 멤브레인 필름을 제거하였다. 이어서, 상기 실리콘 기판을 크실렌에 침지하여 OBC를 제거하였다.

이어서, 도 17에 나타난 바와 같이 저온 수은을 이용하여 210 내지 330 nm 영역대의 전리 방사선 (208)을 액체 유로 형성 재료 (207) 전체에 조사하였다. 그 후, 폴리메틸이소프로페닐 케톤의 상부 포지티브형 레지스트층과 하부 열가교성 포지티브형 레지스트층을 분해하였다. 조사량은 81 J/cm^2 였다.

그 후, 기판 (201)을 락트산메틸에 침지하여 도 18의 종단면에 나타난 바와 같이 레지스트 패턴을 일괄 제거하였다. 이 때, 기판 (201)을 200 MHz의 메가소닉 조 (megasonic bath)에 넣어 용출 시간의 단축을 도모하였다. 이로써 토출실을 포함하는 액체 유로 (211)을 형성하고, 각 액체 유로 (211)을 통해 잉크 공급구 (210)로부터 각 토출실로 잉크를 도입시켜, 히터로 토출구 (209)로부터 잉크를 토출시키는 구조의 잉크 토출 소자를 제조하였다.

제조된 토출 소자를 도 19에 나타난 형상의 잉크젯 헤드 유닛에 장착하였다. 토출 및 기록을 평가한 결과, 양호한 화상 기록 공정을 수행할 수 있음이 밝혀졌다. 도 19에 나타난 바와 같이, 상기 잉크젯 헤드 유닛은 예를 들어 인쇄 장치 본체로(로부터) 기록 신호를 송신 및 수신하기 위한 TAB 필름 (214)가 잉크 탱크 (213)을 착탈 가능하게 지지하기 위한 지지 부재의 외면에 형성된 구성을 갖는다. TAB 필름 (214) 상의 잉크 토출 소자 (212)는 전기 접속용 리드 (215)에 의해 전기 배선과 연결되었다.

<실시예 2>

실시예 1의 방법에 따라, 도 6a에 나타난 구조의 잉크젯 헤드를 제조하였다. 도 20에 나타난 바와 같이, 잉크젯 헤드는 잉크 공급구 (42)의 개구 연부 (42a)로부터 토출실 (47)의 잉크 공급구의 한 쪽 단부 (47a)까지의 수평 거리가 $100 \mu\text{m}$ 였다. 액체 유로의 벽 (46)은 토출실 (47)의 잉크 공급구의 단부 (47a)로부터 $60 \mu\text{m}$ 거리의 부분까지 형성되어, 각각으로 토출 소자를 분할하였다. 또한, 액체 유로의 높이는 토출실 (47)의 잉크 공급구의 단부 (47a)에서 잉크 공급구 (42)까지 $10 \mu\text{m}$ 이고, 다른 부분의 높이는 $20 \mu\text{m}$ 였다. 기판 (41)의 표면에서 액체 유로 형성 재료 (45)의 표면까지의 거리는 $26 \mu\text{m}$ 였다.

도 20b는 종래 방법에 따른 잉크젯 헤드의 유로 단면을 나타낸다. 상기 헤드는 액체 유로의 높이가 전역에 걸쳐 $15 \mu\text{m}$ 였다.

도 20a 및 20b 각각의 헤드의 잉크 토출 후 재충전 속도를 측정한 결과, 도 20a의 유로 구조에서는 재충전 속도가 $45 \mu\text{sec}$ 였고, 도 20b의 유로 구조에서는 재충전 속도가 $25 \mu\text{sec}$ 였다. 본 실시예에 따른 잉크젯 헤드에 의하면, 잉크의 재충전이 매우 고속으로 수행되는 것으로 판명되었다.

<실시예 3>

실시예 1의 방법에 따라, 도 7a에 나타난 노즐 필터를 포함하는 헤드를 제조하였다.

도 7a에서, 노즐 필터 (58)은 잉크 공급구 (52)의 개구 연부로부터 토출실 (57)측으로 $20 \mu\text{m}$ 떨어진 부분에 직경 $3 \mu\text{m}$ 의 칼럼을 형성함으로써 구성되었다. 노즐 필터를 구성하는 칼럼과 칼럼의 간격은 $10 \mu\text{m}$ 였다. 도 7b에 나타난 바와 같이, 종래 방법에 따른 노즐 필터 (59)는 본 실시예의 노즐 필터와 위치 및 형상은 동일하지만, 기판 (51)까지 도달해 있다는 점에서 다르다.

도 7a 및 7b 각각의 헤드를 제조한 후, 잉크 토출 후 잉크 재충전 속도를 측정하였다. 그 결과, 도 7a의 필터 구조에서는 재충전 속도가 $58 \mu\text{sec}$ 였고, 도 7b의 필터 구조에서는 재충전 속도가 $65 \mu\text{sec}$ 였다. 본 실시예에 따른 잉크젯 헤드에 의하면, 잉크의 재충전 시간을 단축할 수 있음이 판명되었다.

<실시예 4>

실시예 1의 방법에 따라, 도 8a에 나타난 구조의 잉크젯 헤드를 제조하였다.

도 8a에서, 잉크 공급구 (62)에 상응하는 액체 유로의 높이는 잉크 공급구 (62)의 개구 연부 (62b)에서 상기 공급구의 중심부 방향으로 $30 \mu\text{m}$ 였다. 액체 유로 형성 재료 (65)의 총두께는 $6 \mu\text{m}$ 였다. 상기 부분 이외의 잉크 공급구 (62)에 상응하는 액체 유로의 높이에서, 액체 유로 형성 재료 (65)의 총두께는 $16 \mu\text{m}$ 였다. 잉크 공급구 (62)의 폭은 $200 \mu\text{m}$, 길이는 14 mm 였다.

도 8b에 나타난 헤드에서 액체 유로 형성 재료 (65)의 잉크 공급구 (62)에 상응하는 부분의 총두께는 $6 \mu\text{m}$ 였다.

도 8a 및 8b의 각각의 헤드를 제조하고, 90 cm 의 높이에서 헤드의 낙하 시험을 수행하였다. 그 결과, 도 8b의 헤드 구조에서는 10개 중 9개의 헤드에서 액체 유로 형성 재료 (65)에 크랙이 생겼으나, 도 8a의 헤드 구조에서는 10개 중 어느 것도 크랙이 생기지 않았다.

<실시에 5>

실시에 1의 방법에 따라, 도 9a에 나타난 구조의 잉크젯 헤드를 제조하였다.

본 실시예에서는 도 21a에 나타난 바와 같이, 토출실 (77)이 하층 레지스트로 형성된 직사각형 부분은 높이 10 μm 의 25 μm 정방형이고, 상층 레지스트로 형성된 직사각형 부분은 높이 10 μm 의 20 μm 정방형이며, 토출구는 직경 15 μm 의 원형 구멍인 방식으로 구성되었다. 히터 (73)로부터 토출구 (74)의 개구면까지의 거리는 26 μm 였다.

도 21b는 종래 방법에 따른 헤드의 토출구의 단면 형상을 나타낸다. 토출실은 한 번이 20 μm 이고 높이가 20 μm 인 직사각형이었다. 토출구 (74)는 직경이 15 μm 인 원형 구멍으로 형성되었다.

도 21a 및 21b 각각의 헤드의 토출 특성을 비교한 결과, 도 21a에 나타난 헤드는 토출량이 3 ng, 토출 속도가 15 m/초, 토출구 (74)로부터 토출 방향으로 1 mm 떨어진 위치에서의 착탄 정밀도가 3 μm 였다. 또한 도 21b에 나타난 헤드는 토출량이 3 ng, 토출 속도가 9 m/초, 착탄 정밀도가 5 μm 였다.

<실시에 6>

먼저, 기판 (201)을 제조하였다. 가장 일반적으로 기판 (201)로서 실리콘 기판을 사용하였다. 일반적으로, 토출 에너지 발생 소자를 제어하기 위한 드라이버나 논리 회로는 일반적인 반도체 제조 방법으로 제조되기 때문에, 실리콘을 기판에 적용하는 것이 바람직하다. 본 실시예에서는, 잉크 토출 압력 발생 소자 (202)로서의 전기열 변환 소자 (HfB₂ 재료로 제조된 히터) 및 노즐 형성 부분 (도 2)에 잉크 유로 및 SiN+Ta의 적층 필름 (도시하지 않음)을 가진 실리콘 기판을 제조하였다.

계속해서 도 3에 나타난 바와 같이, 잉크 토출 압력 발생 소자 (202)를 포함하는 기판 (도 2)에 제1 포지티브형 레지스트층 (203)을 형성하였다. 제1 포지티브형 레지스트로서, 하기 광분해형 포지티브형 레지스트를 사용하였다.

메타크릴산 무수물의 라디칼 중합체

중량 평균 분자량 (Mw: 폴리스티렌 변환) = 25,000

분산도 (Mw/Mn) = 2.3

상기 수지 분말을 약 30 중량%의 고체 농도로 시클로헥산에 용해시켜 레지스트 용액으로서 사용하였다. 상기 레지스트 용액의 점도는 630 cps였다. 상기 레지스트 용액을 스핀 코팅으로 도포하고, 120°C에서 3분 동안 프리베이킹하고, 질소 분위기하의 250°C의 오븐에서 60분 동안 열처리하였다. 열처리 후 레지스트층의 필름 두께는 10 μm 였다.

이어서, 제1 포지티브형 레지스트층 (204)로서 폴리메틸 이소프로페닐 케톤 (ODUR (Tokyo Oka Co. 제품))을 스핀 코팅하고, 120°C에서 3분 동안 베이킹하였다. 베이킹 후 레지스트층의 필름 두께는 10 μm 였다.

계속해서, 제2 포지티브형 레지스트층의 패턴화를 수행하였다. 노광 장치로서 원자외선 노광 장치인 UX-3000SC (우시오 덴끼 가부시끼 가이샤 제품)을 사용하고, 260 nm 이하의 광을 차폐하는 커트 필터를 장착하였다. 패턴을 3,000 mJ/cm²의 노광량으로 노광시키고, 메틸이소부틸케톤으로 현상하고, 이소프로필 알콜로 행구어 제2 유로 패턴을 형성하였다.

계속해서, 제1 포지티브형 레지스트층의 패턴화를 수행하였다. 상기 기재한 것과 동일한 노광 장치를 사용하여, 파장이 270 nm 초과인 광을 차폐하는 광학 필터를 장착하였다. 패턴을 10,000 mJ/cm²의 노광량으로 노광시키고, 하기 현상 용액으로 현상하고, 이소프로필 알콜로 행구어 제2 유로 패턴을 형성하였다.

현상 용액

디에틸렌글리콜모노부틸에테르 60 부피%

에탄올아민 5 부피%

모르폴린 20 부피%

이온교환수 15 부피%

이어서, 하기 조성물로 구성된 감광성 수지 조성물을 사용하여 가공된 기판에 스핀 코팅을 수행하고 (필름 두께: 평평한 판에서 20 μm), 100°C의 열판에서 2 분 동안 베이킹하여 액체 유로 형성 재료 (207)를 형성하였다.

EHPE (다이셀 가가꾸 고교 가부시키 가이샤 제품) 100 중량부

1,4- HFAB (센트럴 글래스 컴파니 제품) 20 중량부

SP- 170 (아사히 덴카 고교 가부시키 가이샤 제품) 2 중량부

A- 187 (닛뽀 유니카 가부시키 가이샤 제품) 5 중량부

메틸이소부틸케톤 100 중량부

디글라임 100 중량부

이어서, 하기 조성물로 구성된 감광성 수지 조성물을 가공된 기판에 스핀 코팅으로 도포하여 필름 두께를 1 μm 로 하고, 80°C의 열판에서 3분 동안 베이킹하여 잉크 발수층을 형성하였다.

EHPE- 3158 (다이셀 가가꾸 고교 가부시키 가이샤 제품) 35 중량부

2,2- 비스(4- 글리시딜옥시페닐)헥사플루오로프로판 25 중량부

1,4- 비스(2- 히드록시헥사플루오로이소프로필)벤젠 25 중량부

3- (2- 퍼플루오로헥실)에톡시- 1,2- 에폭시프로판 16 중량부

A- 187 (닛뽀 유니카 가부시키 가이샤 제품) 4 중량부

SP- 170 (아사히 덴카 고교 가부시키 가이샤 제품) 2 중량부

디에틸렌글리콜 모노에틸에테르 100 중량부

계속해서, MPA- 600 (캐논 제품)을 이용하고 파장이 290 내지 400 nm인 광을 이용하여 4,000 mJ/cm²의 노광량으로 패턴을 노광시켰다. 이어서, 120°C의 열판에서 120초 동안 PEB를 수행하고, 메틸이소부틸케톤으로 현상하였다. 이로 인해 액체 유로 형성 재료 (207) 및 잉크 발수층 (8)의 패턴이 생성되고, 잉크 토출구 (209)이 형성되었다. 본 실시예에서는, Φ 10 μm 의 토출구를 형성하였다.

이어서, 폴리에테르아미드 수지 조성물 HIMAL (히다찌 가가꾸 가부시키 가이샤 (Hitachi Chemical Co., Ltd.) 제품)을 사용하여 가공된 기판의 이면에 폭이 1 mm, 길이가 10 mm인 개구부를 갖는 에칭 마스크를 생성하였다. 이어서, 가공된 기판을 22 중량%의 TMAH 수용액에 침지하고 80°C로 유지하여 잉크 공급구 (210)을 형성하였다. 이 때, 잉크 발수층을 에칭 용액으로부터 보호하기 위하여, 보호층 OBC (도교 오까 고교 가부시키 가이샤 제품: 도시하지 않음)을 잉크 발수층 (8)에 도포하여 이방성 에칭을 수행하였다.

계속해서, 보호층으로서 사용한 OBC를 용해시키고 크실렌으로 제거하였다. 그 후, 상기 기재한 것과 동일한 노광 장치를 이용하여 광학 필터를 장착하지 않고 50,000 mJ/cm²의 노광량으로 노즐 형성 부재 및 잉크 발수층에 전체적인 노광을 수행하고, 유로 패턴 (5 및 6)을 용해시켰다. 이어서, 유로 패턴 (5 및 6)을 락트산메틸에 침지하여 초음파를 가하고 상기 패턴을 용해시키고 제거하여 액체 토출 잉크젯 헤드를 생성하였다. 에칭 마스크로서 사용된 폴리에테르아미드 수지 조성물 층을 산소 플라즈마를 이용하여 건식 에칭으로 제거하였다.

이로써 제조된 잉크젯 헤드를 프린터에 장착시키고 토출 및 기록을 평가하였다. 그 결과, 양호한 화상 기록을 수행할 수 있었다.

<실시예 7>

포지티브형 레지스트로서 하기의 광분해성 포지티브형 레지스트를 사용한 것을 제외하고, 실시예 6과 동일한 방식으로 잉크젯 헤드를 생성하고 토출 및 기록을 평가한 결과, 양호한 화상 기록을 성취하였다.

메타크릴산 무수물/메틸 메타크릴레이트의 라디칼 공중합체 (단량체 조성비: 10/90 몰비)

중량 평균 분자량 (Mw: 폴리스티렌 변환) = 28,000

분산도 (Mw/Mn) = 3.3

<실시예 8>

포지티브형 레지스트로서 하기의 광분해성 포지티브형 레지스트를 사용한 것을 제외하고 실시예 6과 동일한 방식으로 잉크젯 헤드를 생성하고 토출 및 기록을 평가한 결과, 양호한 화상 기록을 성취하였다.

메타크릴산 무수물/메틸 메타크릴레이트의 라디칼 공중합체 (단량체 조성비: 10/85/5 몰비)

중량 평균 분자량 (Mw: 폴리스티렌 변환) = 31,000

분산도 (Mw/Mn) = 3.5

발명의 효과

상기 기재한 바와 같이, 본 발명의 효과를 하기에 열거할 것이다.

- (1) 액체 토출 헤드 제작을 위한 주요 공정을 포토레지스트나 감광성 건조 필름 등을 사용한 포토리소그래피 기술로 수행하므로, 액체 토출 헤드의 액체 유로 형성 재료의 세밀부를 원하는 패턴으로 또한 편리하게 형성할 수 있다. 또한, 동일한 구성의 복수의 액체 토출 헤드를 동시에 가공하는 것을 더욱 용이하게 할 수 있다.
- (2) 액체 유로의 높이를 부분적으로 변화시킬 수 있고, 기록액의 재충전 속도가 빠르므로 고속 기록이 가능한 액체 토출 헤드를 제공할 수 있다.
- (3) 액체 유로 형성 재료층의 두께를 부분적으로 변화시킬 수 있고, 기계적 강도가 높은 액체 토출 헤드를 제공할 수 있다.
- (4) 토출 속도가 빠르고 착탄 정밀도가 매우 높은 액체 토출 헤드를 제조할 수 있으므로, 고화질 기록을 수행할 수 있다.
- (5) 고밀도 멀티어레이 노즐의 액체 토출 헤드를 간단한 수단으로 얻을 수 있다.
- (6) 액체 유로의 높이 및 오리피스부 (토출구부)의 길이를 레지스트 필름의 도포 필름 두께에 의해 간단하면서 높은 정밀도로 변화시키는 방법으로 제어할 수 있기 때문에, 액체 유로의 설계를 쉽게 변경하고 제어할 수 있다.
- (7) 열가교성 포지티브형 레지스트를 사용하여 공정 마진이 매우 높은 공정 조건을 설정할 수 있고, 높은 수율로 액체 토출 헤드를 제조할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

가교화된 상태에서 제1 파장역의 전리 방사선을 감광하기 위한 제1 포지티브형 감광성 재료층을 기판 상에 형성하고, 이 제1 포지티브형 감광성 재료층을 열처리함으로써 가교화된 포지티브형 감광성 재료층으로 이루어진 하층을 형성하는 단계,

제2 파장역의 전리 방사선을 감광하기 위한 제2 포지티브형 감광성 재료로 이루어진 상층을 하층 상에 형성함으로써 2층 구조체를 얻는 단계,

제2 파장역의 전리 방사선을 2층 구조체의 상층의 소정 부분에 조사하고 현상 처리에 의해 상층의 조사 영역만을 제거함으로써 목적하는 패턴을 갖는 상층을 형성하는 단계, 및

상층의 패턴 형성 및 현상 처리를 수행함으로써 노출된 하층의 소정 부분에 제1 파장역의 전리 방사선을 조사함으로써 목적하는 패턴을 갖는 하층을 형성하는 단계

를 포함하고, 이때, 제1 포지티브형 감광성 재료층이 주성분으로 메틸 메타크릴레이트, 열가교성 인자인 메타크릴산 및 전리 방사선에 대한 감응 영역을 확장하기 위한 또다른 인자를 포함하는 3원 공중합체인, 기판 상에 미세 구조체를 제조하는 방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 전리 방사선에 대한 감응 영역을 확장하기 위한 인자가 메타크릴레이트 무수물 단량체 단위인 방법.

청구항 3.

제1항에 있어서, 제1 포지티브형 감광성 재료층의 가교화 공정이 탈수 및 응축 반응에 의해 수행되는 방법.

청구항 4.

제2항에 있어서, 3원 공중합체가 공중합체를 기준으로 2 내지 30 중량%의 메타크릴레이트를 함유하고, 중합 개시제로서 아조 화합물 또는 퍼옥시드를 사용하여 100 내지 120°C의 온도에서 시클릭 라디칼 중합에 의해 제조되는 방법.

청구항 5.

제1항에 있어서, 3원 공중합체의 중량 평균 분자량이 5,000 내지 50,000인 방법.

청구항 6.

제1항에 있어서, 제1 포지티브형 감광성 재료가 카르복실레이트 무수물의 구조를 갖는 광분해성 수지를 적어도 함유하는 방법.

청구항 7.

제1항에 있어서, 제1 포지티브형 감광성 재료가 카르복실레이트 무수물의 구조를 통해 분자간 가교화된 아크릴 수지인 방법.

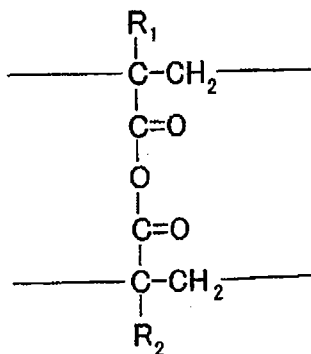
청구항 8.

제7항에 있어서, 제1 포지티브형 감광성 재료가 분지쇄 상에 불포화 결합을 갖는 아크릴 수지인 방법.

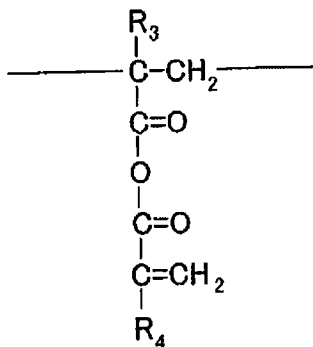
청구항 9.

제7항에 있어서, 제1 포지티브형 감광성 재료가 하기 화학식 2 및 3으로 나타낸 구조 단위를 갖는 방법.

<화학식 2>



<화학식 3>

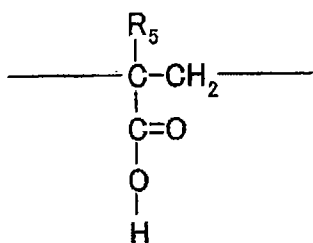


식 중, R_1 내지 R_4 는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기를 나타내고, 이들은 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

청구항 10.

제9항에 있어서, 제1 포지티브형 감광성 재료가 하기 화학식 4로 나타낸 구조 단위를 갖는 방법.

<화학식 4>



식 중, R_5 는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기를 나타낸다.

청구항 11.

제1항에 있어서, 제1 파장역이 제2 파장역보다 짧은 방법.

청구항 12.

제1항에 있어서, 제2 포지티브형 감광성 재료가 주성분으로 폴리메틸이소프로페닐 케톤을 갖는 전리 방사선 분해성 포지티브형 레지스트인 방법.

청구항 13.

액체 토출 에너지 발생 소자를 갖는 기판 상의 액체 유로 형성 부분 상에 제거가능한 수지의 패턴을 형성하고, 기판 상에 수지 코팅층을 도포 및 경화하여 패턴을 코팅하고, 패턴을 용해 제거함으로써 액체 유로를 형성하며, 이때, 패턴이 제1항 내지 제12항 어느 한 항에 기재된 방법으로 제조한 미세 구조체에 의해 형성되는, 액체 토출 헤드의 제조 방법.

청구항 14.

제13항에 있어서, 제1 포지티브형 감광성 재료의 현상액이

- (1) 임의의 특정 비로 물과 혼화성인 탄소수 6 이상의 글리콜 에테르,
- (2) 질소 함유 염기성 유기 용매, 및
- (3) 물을 함유하는 현상액

을 적어도 포함하는 방법.

청구항 15.

제14항에 있어서, 글리콜 에테르가 에틸렌글리콜 모노부틸 에테르 및(또는) 디에틸렌글리콜 모노부틸 에테르를 포함하는 방법.

청구항 16.

제14항에 있어서, 질소 함유 염기성 유기 용매가 바람직하게는 에탄올아민 및(또는) 모르폴린을 포함하는 방법.

청구항 17.

제13항에 기재된 방법에 의해 제조되는 액체 토출 헤드.

청구항 18.

제17항에 있어서, 칼럼형 먼지 포집 부재가 액체 유로 형성용 재료로서 액체 유로 상에 형성되고, 이 부재가 기관에 도달하지 않는 액체 토출 헤드.

청구항 19.

제17항에 있어서, 각각의 액체 유로에 일반적으로 연통된 액체 공급구가 기관 상에 형성되고, 액체 공급구의 중앙 부분 상의 액체 유로의 높이가 액체 공급구의 개구 외주부 상의 액체 유로의 높이보다 낮은 액체 토출 헤드.

청구항 20.

제17항에 있어서, 기포 발생실이 액체 토출 에너지 발생 소자 상에서 볼록한 횡단면 형상을 갖는 액체 토출 헤드.

청구항 21.

제1 파장역의 광을 감광하기 위한 제1 포지티브형 감광성 재료층을 기관 상에 형성하고, 이 제1 포지티브형 감광성 재료층으로부터 열가교화 반응에 의해 열가교성 필름을 형성하는 단계,

제1 파장역과 상이한 제2 파장역의 광을 감광하기 위한 제2 포지티브형 감광성 재료층을 제1 포지티브형 감광성 재료층 상에 형성하는 단계,

제2 파장역의 광을 마스크를 통해 제1 및 제2 포지티브형 감광성 재료층이 형성된 기관 표면에 조사하고, 현상에 의해 목적하는 패턴을 형성한 후, 기관을 가열함으로써 패턴의 측벽 상에 목적하는 경사를 형성시킴으로써 제2 감광성 재료층의 목적하는 영역만을 반응시키는 단계,

제1 파장역의 광을 마스크를 통해 제1 및 제2 포지티브형 감광성 재료층이 형성된 기관 표면에 조사함으로써 제1 감광성 재료층의 목적하는 영역을 반응시키는 단계, 및

상기 단계로 이루어진 공정을 사용하여 기관에 대하여 상부 및 하부 패턴을 구별하는 단계

를 포함하며, 이때, 제1 포지티브형 감광성 재료층이 주성분으로 메틸 메타크릴레이트, 열가교성 인자인 메타크릴산 및 전리 방사선에 대한 감응 영역을 확장하기 위한 또다른 인자를 포함하는 3원 공중합체인, 미세 구조체를 제조하는 방법.

청구항 22.

제21항에 있어서, 전리 방사선에 대한 감응 영역을 확장하기 위한 인자가 메타크릴레이트 무수물 단량체 단위인 방법

청구항 23.

제21항에 있어서, 제1 포지티브형 감광성 재료층의 열가교화 공정이 탈수 및 응축 반응에 의해 수행되는 방법.

청구항 24.

제22항에 있어서, 3원 공중합체가 공중합체를 기준으로 2 내지 30 중량%의 메타크릴레이트를 함유하고, 중합 개시제로서 아조 화합물 또는 퍼옥시드를 사용하여 100 내지 120°C의 온도에서 시클릭 라디칼 중합에 의해 제조되는 방법.

청구항 25.

제21항에 있어서, 3원 공중합체의 중량 평균 분자량이 5,000 내지 50,000인 방법.

청구항 26.

제21항에 있어서, 제1 포지티브형 감광성 재료가 카르복실레이트 무수물의 구조를 갖는 광분해성 수지를 적어도 함유하는 방법.

청구항 27.

제21항에 있어서, 제1 포지티브형 감광성 재료가 카르복실레이트 무수물의 구조를 통해 분자간 가교화된 아크릴 수지인 방법.

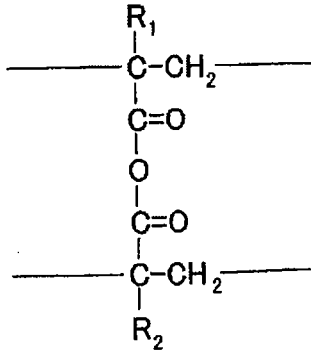
청구항 28.

제27항에 있어서, 제1 포지티브형 감광성 재료가 분지쇄 상에 불포화 결합을 갖는 아크릴 수지인 방법.

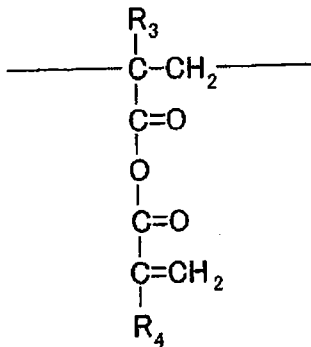
청구항 29.

제27항에 있어서, 제1 포지티브형 감광성 재료가 하기 화학식 2 및 3으로 나타낸 구조 단위를 갖는 방법.

<화학식 2>



<화학식 3>

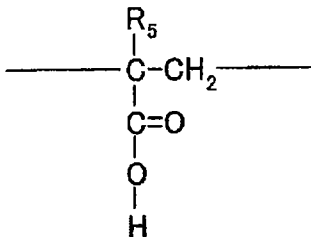


식 중, R_1 내지 R_4 는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기를 나타내고, 이들은 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

청구항 30.

제29항에 있어서, 제1 포지티브형 감광성 재료가 하기 화학식 4로 나타낸 구조 단위를 갖는 방법.

<화학식 4>



식 중, R_5 는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기를 나타낸다.

청구항 31.

제21항에 있어서, 제1 파장역이 제2 파장역보다 짧은 방법.

청구항 32.

제21항에 있어서, 제2 포지티브형 감광성 재료가 주성분으로 폴리메틸이소프로페닐 케톤을 갖는 전리 방사선 분해성 포지티브형 레지스트인 방법.

청구항 33.

액체 토출 에너지 발생 소자를 갖는 기판 상의 액체 유로 형성 부분 상에 제거가능한 수지의 패턴을 형성하고, 기판 상에 수지 코팅층을 도포 및 경화하여 패턴을 코팅하고, 패턴을 용해 제거함으로써 액체 유로를 형성하며, 이때, 패턴이 제21항 내지 제32항 어느 한 항에 기재된 방법으로 제조한 미세 구조체에 의해 형성되는, 액체 토출 헤드의 제조 방법.

청구항 34.

제33항에 있어서, 제1 포지티브형 감광성 재료의 현상액이

(1) 임의의 특정 비로 물과 혼화성인 탄소수 6 이상의 글리콜 에테르,

(2) 질소 함유 염기성 유기 용매, 및

(3) 물을 함유하는 현상액

을 적어도 포함하는 방법.

청구항 35.

제34항에 있어서, 글리콜 에테르가 에틸렌글리콜 모노부틸 에테르 및(또는) 디에틸렌글리콜 모노부틸 에테르를 포함하는 방법.

청구항 36.

제34항에 있어서, 질소 함유 염기성 유기 용매가 바람직하게는 에탄올아민 및(또는) 모르폴린을 포함하는 방법.

청구항 37.

제33항에 기재된 방법에 의해 제조되는 액체 토출 헤드.

청구항 38.

제37항에 있어서, 칼럼형 먼지 포집 부재가 액체 유로 형성용 재료로서 액체 유로 상에 형성되고, 이 부재가 기판에 도달하지 않는 액체 토출 헤드.

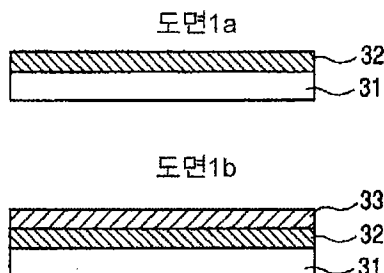
청구항 39.

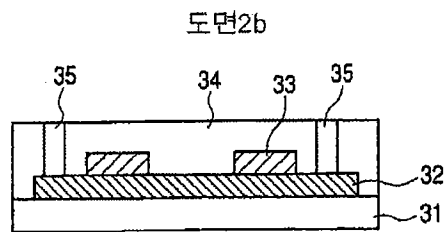
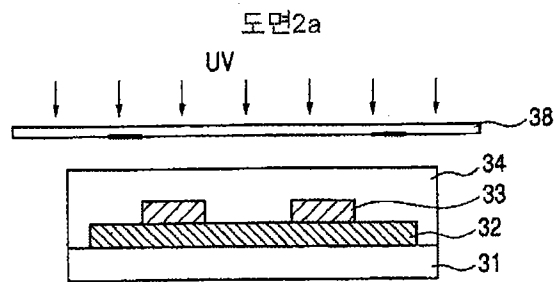
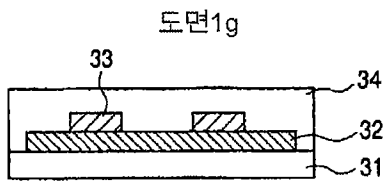
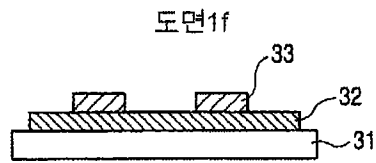
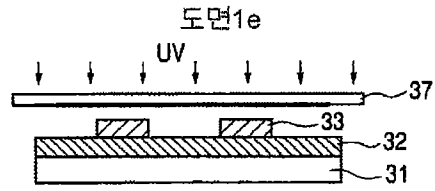
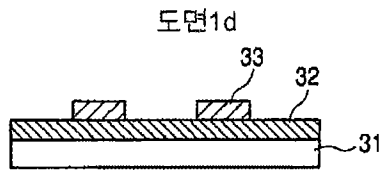
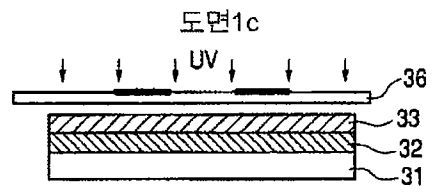
제37항에 있어서, 각각의 액체 유로에 일반적으로 연통된 액체 공급구가 기판 상에 형성되고, 액체 공급구의 중앙 부분 상의 액체 유로의 높이가 액체 공급구의 개구 외주부 상의 액체 유로의 높이보다 낮은 액체 토출 헤드.

청구항 40.

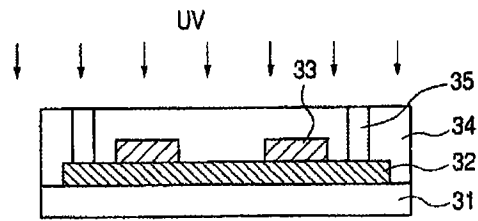
제33항에 있어서, 기포 발생실이 액체 토출 에너지 발생 소자 상에서 볼록한 횡단면 형상을 갖는 액체 토출 헤드.

도면

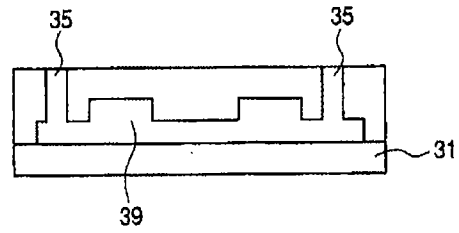




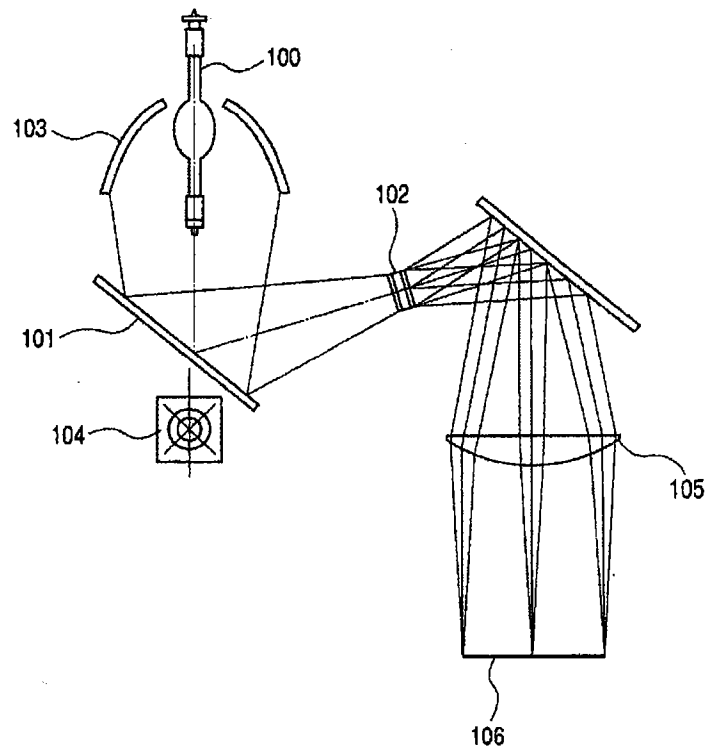
도면2c



도면2d

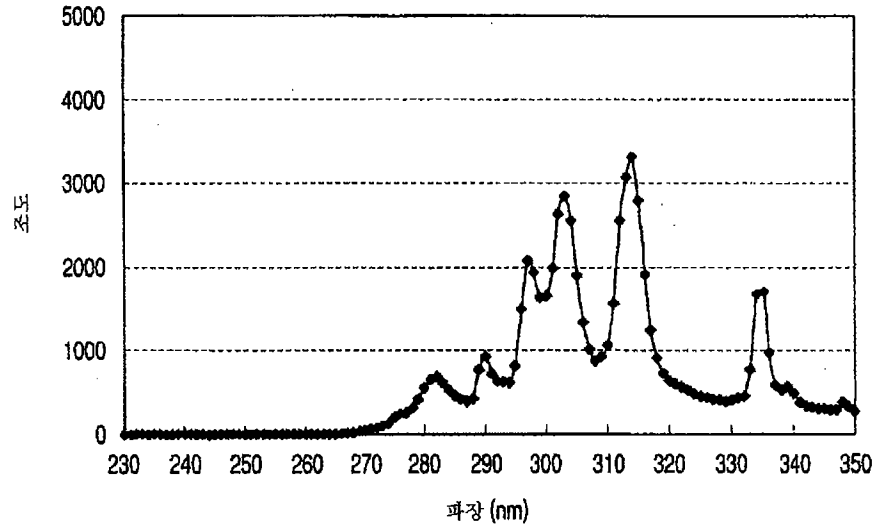


도면3



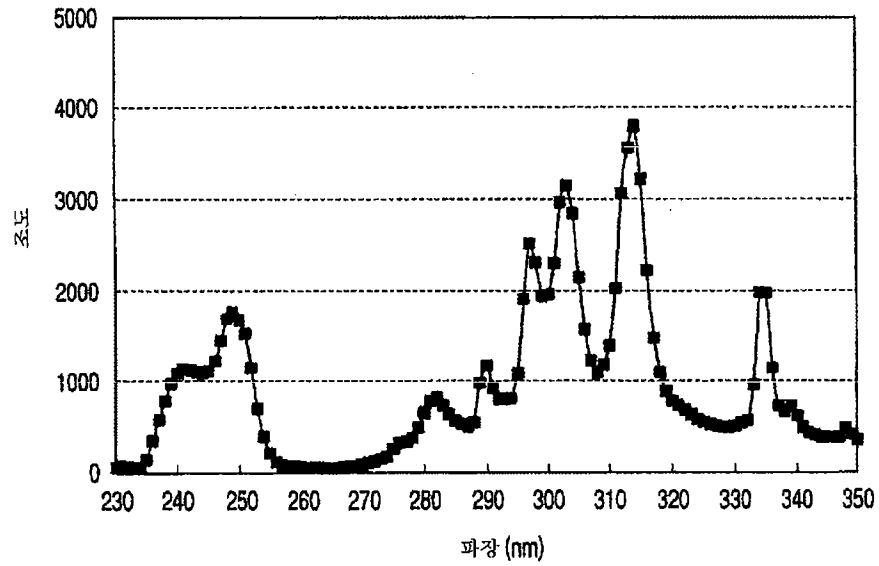
도면4

커트 필터를 이용한 노광기(UX-3000SC)의
파장과 조도와의 상관 관계

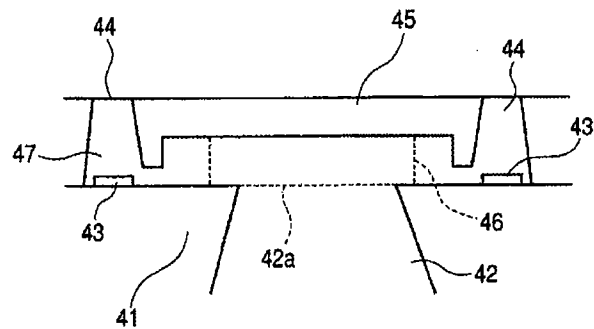


도면5

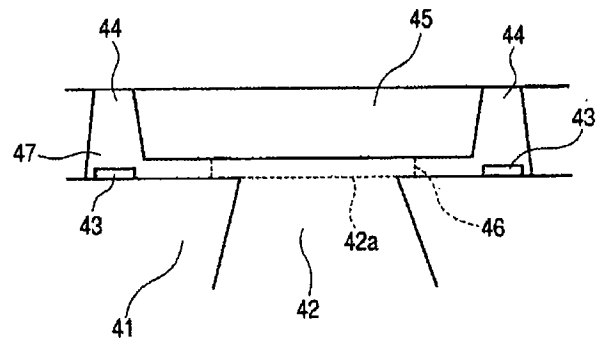
노광기(UX-3000SC)의 파장과
조도와의 상관 관계



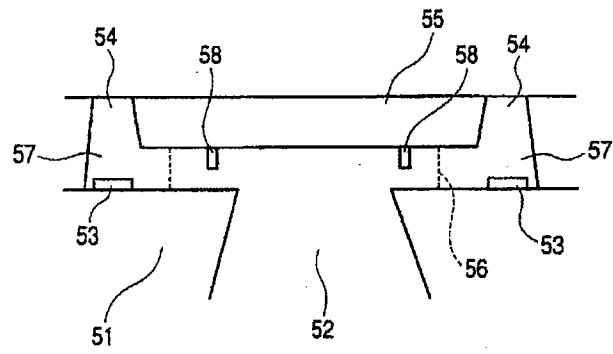
도면6a



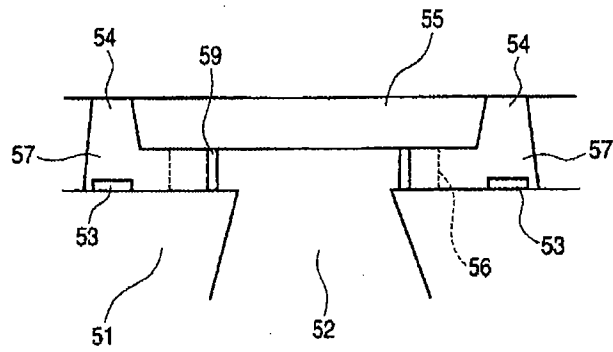
도면6b



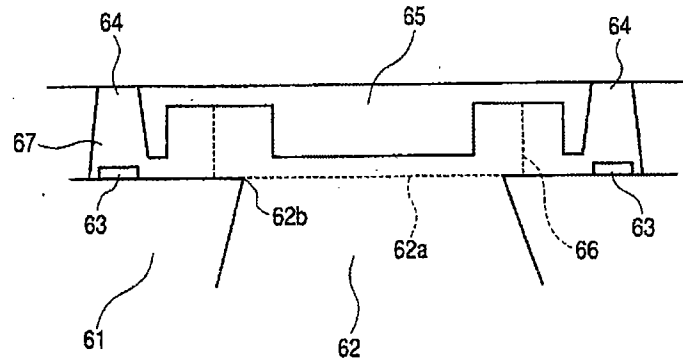
도면7a



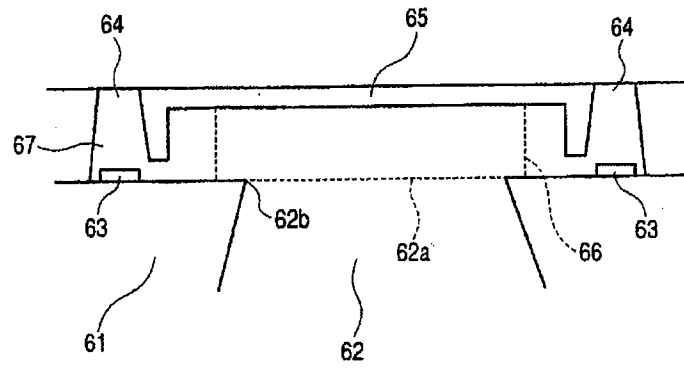
도면7b



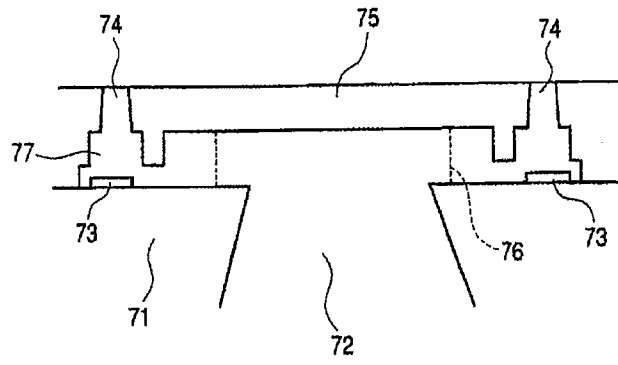
도면8a



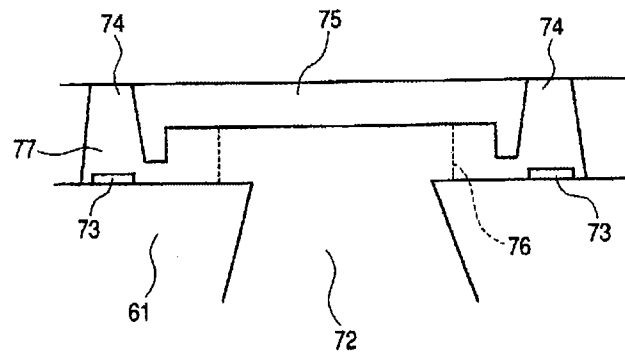
도면8b



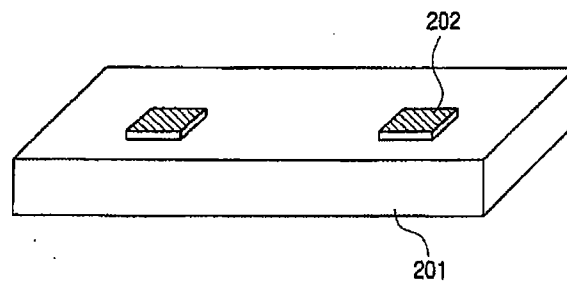
도면9a



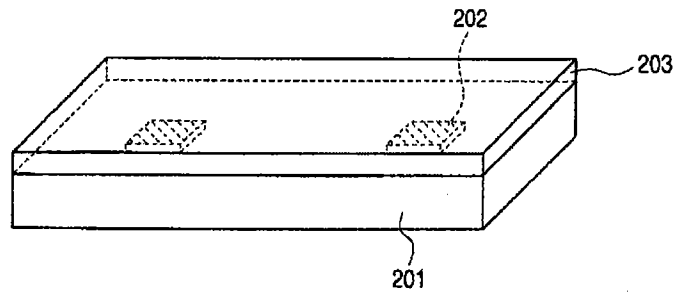
도면9b



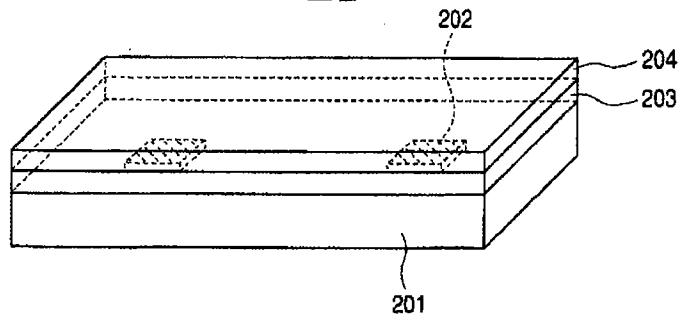
도면10



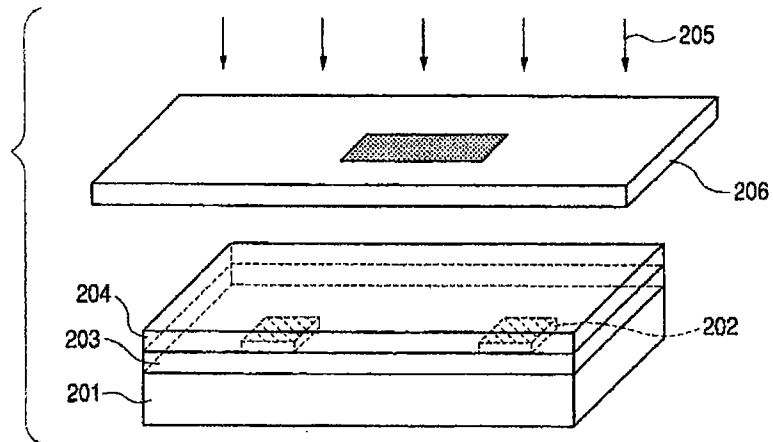
도면11



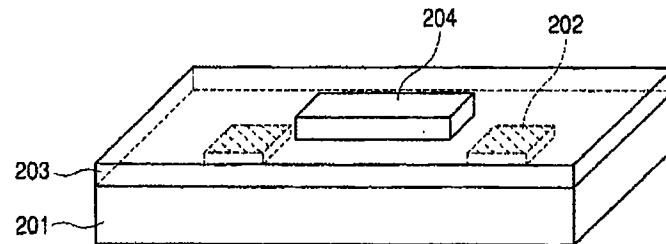
도면12



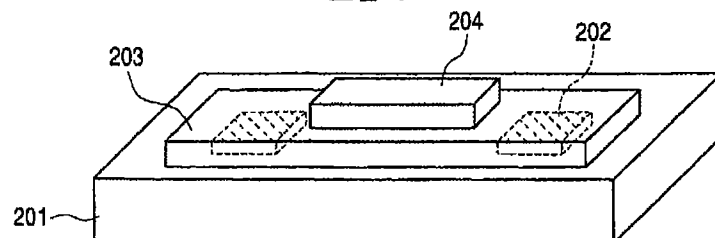
도면13



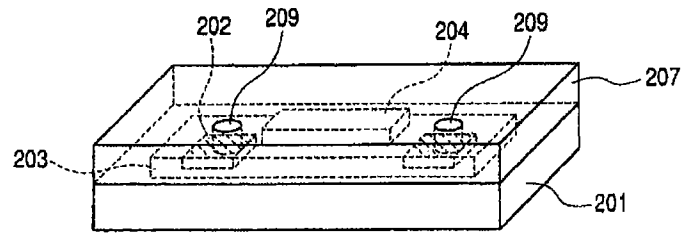
도면14



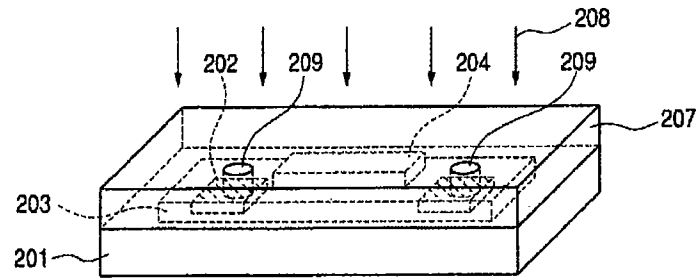
도면15



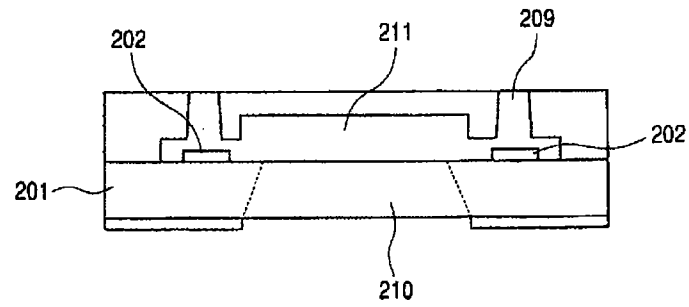
도면16



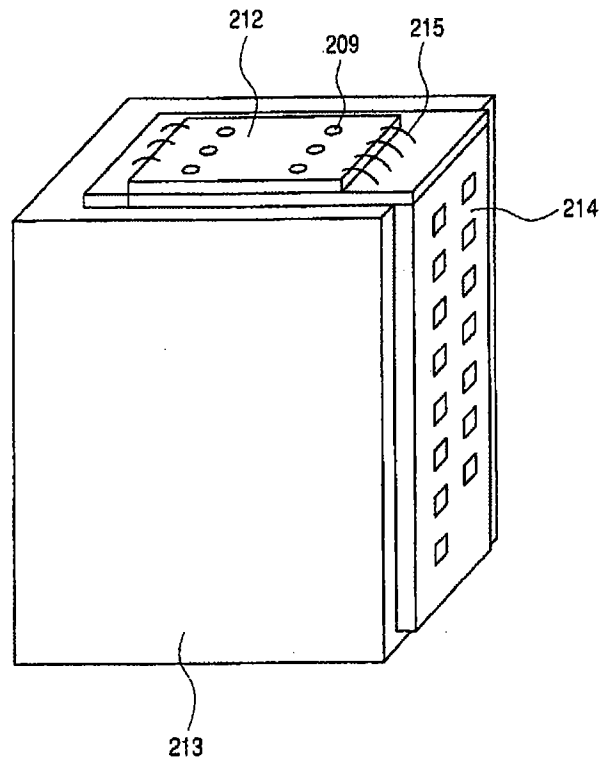
도면17



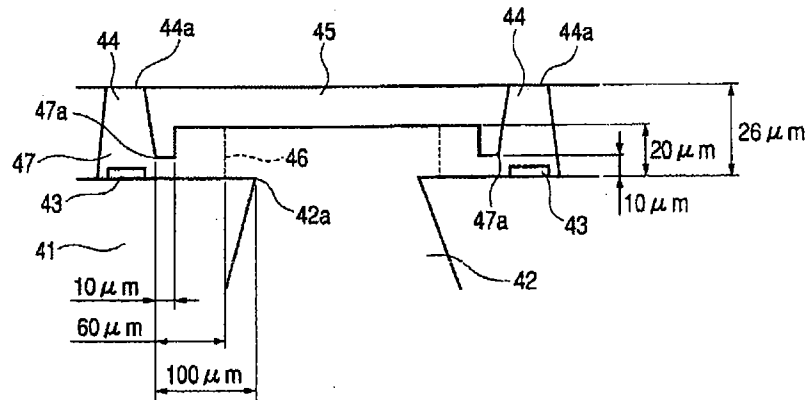
도면18



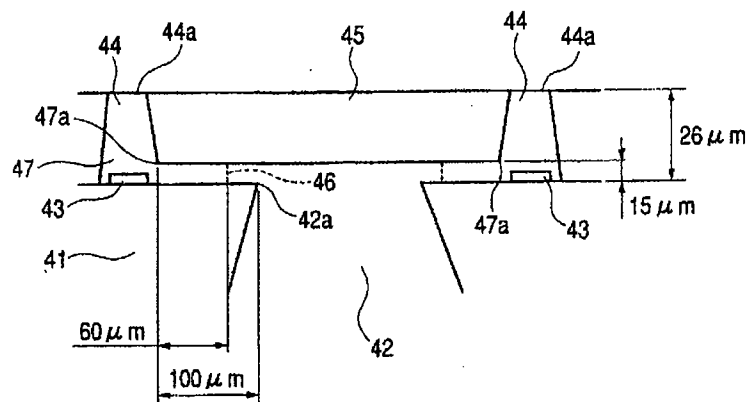
도면19

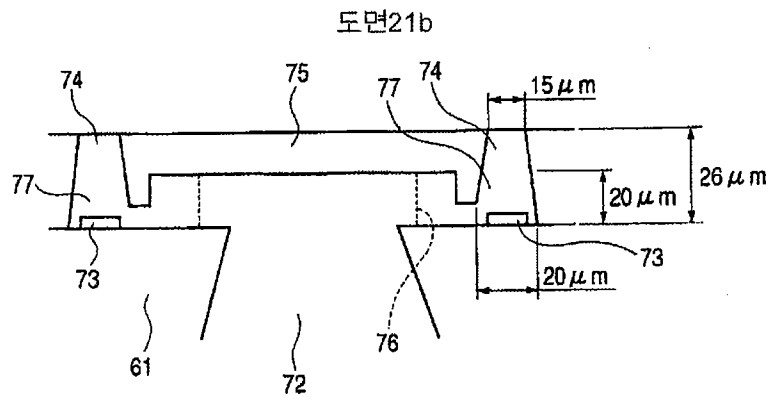
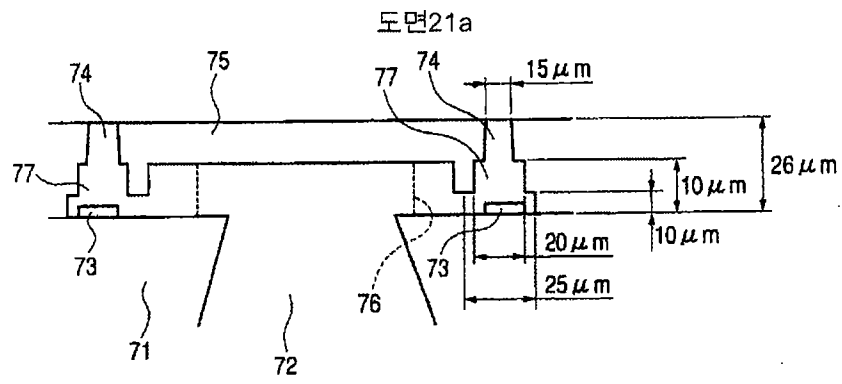


도면20a



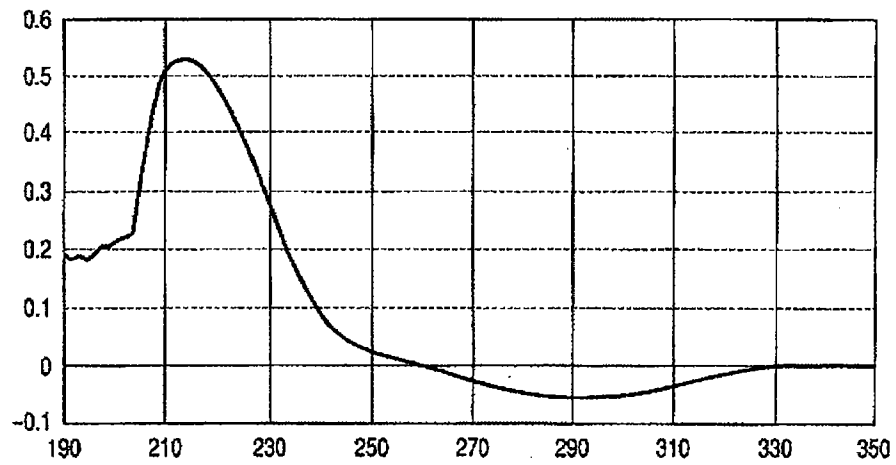
도면20b





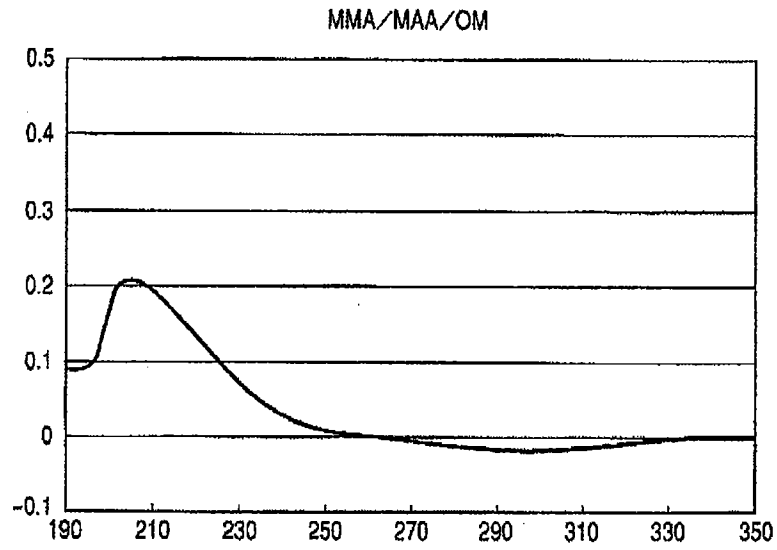
도면22

P(MMA-MAA-GMA)의 흡수 스펙트럼



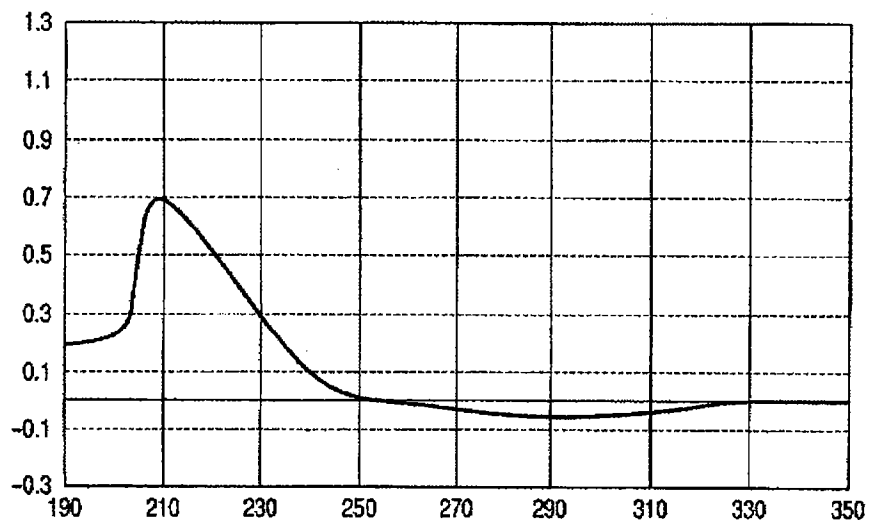
도면23

P(MMA-MAA-OM)의 흡수 스펙트럼



도면24

P(MMA-MAA-메타크릴로니트릴)의 흡수 스펙트럼



P(MMA-MAA-푸마르산 무수물)의 흡수 스펙트럼

